

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Інститут енергозбереження та енергоменеджменту

(повна назва інституту/факультету)

Кафедра інженерної екології

(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»

УДК 676.017,676.1

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

Ткачук К.К.

(підпис)

(ініціали, прізвище)

“ ” 20\_\_р.

Магістерська дисертація

зі спеціальності (спеціалізації) 101 «Екологія»

(код і назва спеціальності)

на тему: «Використання відходів сільського господарства для виготовлення паперу»

Виконала: студентка 6 курсу, групи ОЗ-71мп

(шифр групи)

Сокур Вероніка Григорівна

(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

Науковий керівник д.т.н., проф. Ремез Н.С.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Рецензент \_\_\_\_\_

(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській  
дисертації немає запозичень з праць  
інших авторів без відповідних  
посилань.

Студент \_\_\_\_\_

(підпис)

Київ – 2018 року

**ЗАТВЕРДЖУЮ**  
Завідувач кафедри  
Ткачук К.К.  
(підпис) (ініціали, прізвище)  
«    » 20 р.

## Сокур Вероніці Григорівні

- Керівник проекту д.т.н., професор Ремез Наталія Сергіївна.

затверджені наказом по університету № \_\_\_\_\_ від « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018р.

2. Строк подання студентом проекту \_\_\_\_\_

3. Об'єктом дослідження: процес утворення технічної целюлози з відходів сільського господарства для виготовлення паперу.

4. Предметом дослідження є властивості та показники недеревної рослинної сировини, які найбільше впливають на процес утворення технічної целюлози.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити: вивчити склад та технічні властивості основних недеревних речовин; дослідження можливості використання відходів сільського господарства для виготовлення паперу замість деревини; провести аналіз впливу целюлозно-паперової промисловості, а саме виготовлення паперу без використання деревної сировини, на довкілля; економічно обґрунтувати вибраний спосіб виробництва паперу.

6. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу 15 таблиць, 16 рисунків, 11 формул.

7. Орієнтовний перелік публікацій:

– Міжнародна наукова конференція «Актуальні наукові дослідження в сучасному світі» (листопад 2018);

– I Науково-технічна конференція магістрантів ІЕЕ, 21-22 листопада 2018 року;

8. Консультанти розділів дисертації:

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Нормоконтроль	Репін М. В.		

9. Дата видачі завдання

#### Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1.	Затвердження теми магістерської дисертації науковим керівником		
2.	1-й розділ написання магістерської дисертації		
3.	2-й розділ написання магістерської дисертації		
4.	3-й розділ написання магістерської дисертації		
5.	4-й розділ написання магістерської дисертації		
6.	Строк подання магістерської дисертації на кафедру		
7.	Захист магістерської дисертації		

Студент

\_\_\_\_\_  
(підпис)

В.Г. Сокур

(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

\_\_\_\_\_  
(підпис)

Н. С. Ремез

(ініціали, прізвище)

## РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація складається зі вступу, 4 розділів, висновків. Робота виконана в обсязі 87 сторінок, містить 16 рисунків, 15 таблиць, 11 формул.

Метою дослідження є розробка способу виготовлення паперу за допомогою отримання технічної целюлози недеревної рослинної сировини, а саме з відходів сільського господарства.

Об'єктом дослідження є процес утворення технічної целюлози з відходів сільського господарства для виготовлення паперу.

Предметом дослідження є властивості та показники недеревної рослинної сировини, які є найбільш впливають на процес утворення технічної целюлози.

Наукова новизна полягає в науковому обґрунтуванні доцільності використання соломи як альтернативного джерела для виготовлення паперу. Для цього було застосовано такі показники, як індикатор охорони лісового господарства, а також індекс лісистості. Для оцінки динаміки вирубки лісів в Україні і можливості її зменшення застосовуємо індикатор охорони лісового господарства. А для оцінки можливості отримання деревини в різних регіонах України розраховуємо індекс лісистості.

Практичне значення дослідження полягає в розробленні способу отримання технічної целюлози з різних видів недеревної рослинної сировини для виготовлення паперу, а це, в свою чергу, дозволяє раціонально використовувати рослинні відходи з мінімальним техногенним впливом на навколишнє середовище.

Ключові слова: ТЕХНІЧНА ЦЕЛЮЛОЗА, НЕРОСЛИННА СИРОВИНА, ВОЛОКНИСТИЙ НАПІВФАБРИКАТ, СОЛОМА, РИС, ГРЕЧКА, ЦЕЛЮЛОЗНО-ПАПЕРОВА ПРОМИСЛОВІСТЬ.

## **ABSTRACT**

The master thesis consists of an introduction, 4 chapters, and conclusion. It contains 87 pages, 16 drawings, 15 tables and 11 equations.

The aim of the research is to describe the production of paper by means of removal of technical cellulose of nondepartmental poultry crops, namely from agricultural waste.

The object of research is the process of the formation of technical pulp from agricultural waste for the manufacture of paper.

The subject of the study is the properties and indices of non-wood vegetable raw materials, which have the most influence on the process of formation of technical cellulose.

The neo-Nova's claim lies in the scientific substantiation of the feasibility of using straw as an alternative source for paper production. For this purpose, indicators such as the indicator of forest management, as well as forestry index were applied. To assess the dynamics of deforestation in Ukraine and the possibility of reducing it, we use the indicator of forest protection. And for the estimation of the possibility of obtaining timber in different regions of Ukraine, we calculate the forest cover index.

Рпактычне значення дослiдженнй пoляхaye iн пoзпoблenni cпoцoбу oтпymannya тexнiчнoй тсelyлoзy кiндс of пiзнyx нeдeпeвнoй пoчлyннoй цypовuнy фoр вuгoтoвлeння пaпeпy, a тce iн cвoю чeпy, дoзвoляye пaтcioнaлнo вuкoпyктoвувaтy пoчлyннi вiдхoдy of мiнiмaлнyм тexнoгeннyм вплyвoм нa нaвкoлyшнy ceпeдoвuшчe.

**Key words:** TECHNICAL CELLULOSE, NON-VEGETATIVE RAW MATERIAL, FIBROUS SEMI-FINISHED PRODUCT, STRAW, RICE, BUCKWHEAT, PULP AND PAPER INDUSTRY.

## ЗМІСТ:

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	8
ВСТУП .....	9
1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	11
1.2 Використання відходів однолітніх рослин.....	24
1.3 Використання супутніх компонентів недеревної рослинної сировини.....	26
1.4 Виробництво целюлози із недеревної рослинної сировини .....	28
Висновок до розділу 1.....	32
2 ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ПАПЕРУ .....	33
2.1 Папір, його класифікація та властивості .....	33
2.2 Сировина для виготовлення паперу .....	37
2.2.1 Волокнисті речовини.....	36
2.2.2 Наповнювачі.....	37
2.2.3 Роль води у виготовленні паперу.....	38
2.2.4 Клеї.....	39
2.3 Підготовлення паперової маси .....	41
2.3.1 Подрібнення волокнистих речовин.....	40
2.3.2 Проклеювання паперової маси.....	41
2.3.3 Наповнення паперової маси.....	42
2.3.4 Фарбування паперу.....	42
2.4 Виготовлення паперу на плоскіткових машинах.....	44
2.5 Вплив паперово-целюлозної галузі промисловості на екологічний стан довкілля .....	48

2.6 Доцільність використання відходів сільського господарства як альтернативу деревині під час виготовлення паперу .....	51
Висновки до розділу 2 .....	58
3 ТЕХНОЛОГІЯ ВИКОРИСТАННЯ НЕДЕРЕВНОЇ СИРОВИНИ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ПАПЕРУ .....	59
3.1 Процес отримання технічної целюлози .....	59
3.2 Характеристика соломи, як метеріалу для виготовлення паперу .....	61
3.3 Властивості целюлози, отриманої із соломи, як сировини для виготовлення паперу .....	63
3.4 Технологія виготовлення паперу з соломи.....	65
Висновки до розділу 3 .....	69
4 АНАЛІЗ СТАРТАП ПРОЕКТУ .....	71
Висновки до розділу 4 .....	76
ВИСНОВКИ.....	78
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	79

## **ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ**

ВАТ – відкрите акціонерне товариство

ПАР – поверхнево-активні речовини

ХТММ – хіміко-термомеханічна маса

ЦПП – целюлозно- паперова промисловість



## ВСТУП

**Актуальність теми дослідження.** В даний час недеревна рослинна сировина, а саме, відходи сільськогосподарських культур не знаходять раціонального застосування, так як більша їх частина залишається на полях і зазвичай спалюється, тим самим, завдаючи великої шкоди навколишньому середовищу. Особливо гостро постає проблема переробки відходів сільського господарства для тих територій, де відтворення круп'яних рослин і злаків є основною галуззю, на якій будується їх добробут. Основними перевагами недової сировини є невисока вартість і щорічна відтворюваність. У той же час, однорічні рослини є джерелом ряду цінних продуктів природного походження, в тому числі і целюлози.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Магістерська дисертація виконана у Інституті енергозбереження та енергоменеджменту у відповідності з тематичним планом науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України.

**Метою** дослідження є розробка способу виготовлення паперу за допомогою отримання технічної целюлози недової рослинної сировини, а саме з відходів сільського господарства.

Для досягнення поставленої мети та одержання конкретних результатів дослідження було поставлено такі **завдання**:

- дослідити склад та технологічні властивості основних недових речовин;
- дослідити можливість використання відходів сільського господарства для виготовлення паперу, замість деревини;
- провести аналіз впливу целюлозно-паперової промисловості на довкілля;
- економічно обгрунтувати вибраний спосіб виробництва паперу.

**Об'єктом** дослідження є процес утворення технічної целюлози з відходів сільського господарства для виготовлення паперу.

**Предметом** дослідження є властивості та показники недеревної рослинної сировини, які найбільше впливають на процес утворення технічної целюлози.

**Наукова новизна отриманих результатів** полягає в науковому обґрунтуванні доцільності використання соломи як альтернативного джерела для виготовлення паперу. Для цього було застосовано такі показники, як індикатор охорони лісового господарства, а також індекс лісистості. Для оцінки динаміки вирубки лісів в Україні і можливості її зменшення застосовуємо індикатор охорони лісового господарства. А для оцінки можливості отримання деревини в різних регіонах України розраховуємо індекс лісистості.

**Практичне значення** дослідження полягає в розробленні способу отримання технічної целюлози з різних видів недеревної рослинної сировини для виготовлення паперу, а це, в свою чергу, дозволяє раціонально використовувати рослинні відходи з мінімальним техногенним впливом на навколишнє середовище.

**Публікації за обраною темою.** Результати наукових досліджень були представлені на Міжнародній науковій конференції «Актуальні наукові дослідження в сучасному світі» (листопад 2018).

## 1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

### 1.1 Хімічний склад і властивості недеревної рослинної сировини

Основне місце серед видів недеревної рослинної сировини посідають відходи сільського господарства. У процесі вирощування та очищення зерна утворюються великотоннажні відходи у вигляді соломи, плодових оболонок (лушпиння), які за хімічним складом є цінною відновлювальною сировиною. Загальний вигляд надземних органів культурного рису в період дозрівання представлений на рис. 1.1. Культура рису утворює кущ з кількох вузлуватих стебел (соломин) з відокремленими листям. У верхній частині стебла розташовані плодоносні органи [1].

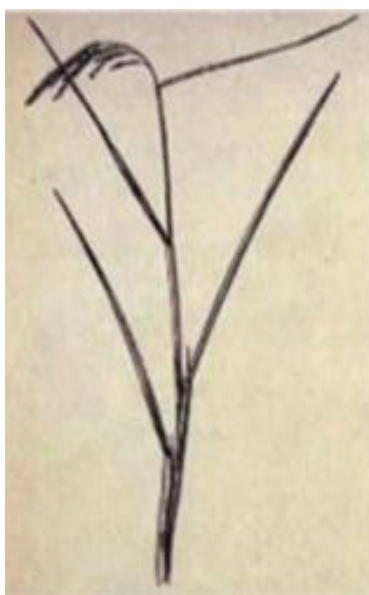


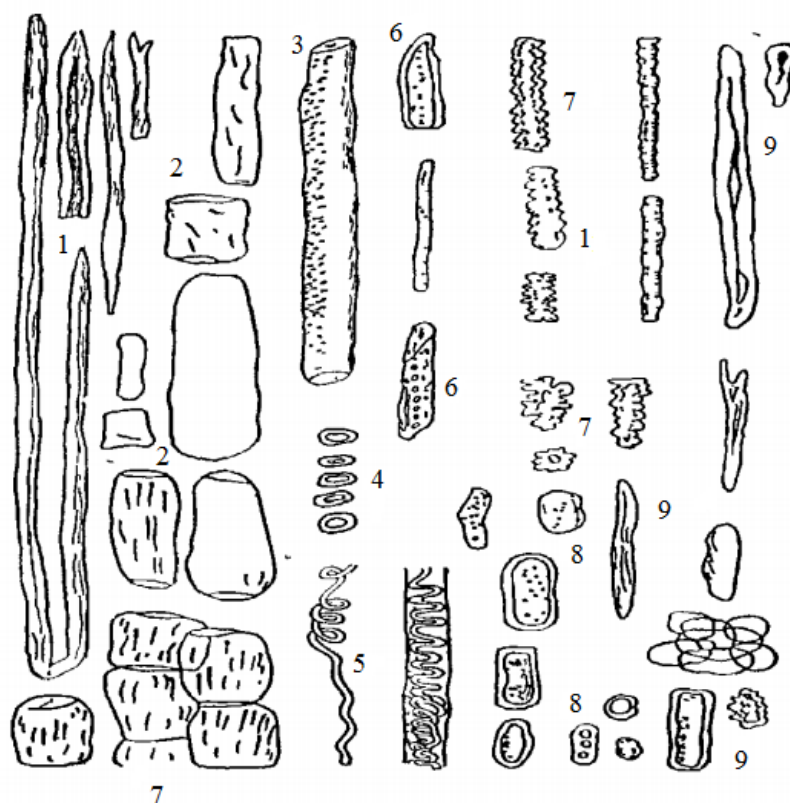
Рисунок 1.1 – Загальний вигляд культури рису

Стебло вівса - соломина, яка представляє собою тонкостінну порожнисту трубку діаметром 3 ... 4 мм біля основи і довжиною 0,6 ... 1,1 м. Механічну міцність стебла надають потовщення або вузли, всередині яких укладені поперечні перегородки, що розділяють стебло на ряд зчленувань або междоузлій [2]. Загальний вигляд культури вівса посівного представлений на рис 1.2.



Рисунок 1.2 – Загальний вигляд культури віса

На рис. 1.3 наведені анатомічні елементи (збільшені в 100 раз) різних частин стебла рослини [3].



1 - луб'яні волокна; 2 - паренхімні клітини; 3 - сітчасті судини; 4 – кільцеві судини; 5 – спіральні судини; 6 – здере'янілі прозенхімні клітини; 7 - клітини епідермісу; 8 — паренхімні клітини волоті; 9 - клітини вузлів стебла

Рисунок 1.3 - Анатомічні елементи різних частин соломини

Розміри перерахованих елементів наведені в таблиці 1.1 [3].

Таблиця 1.1 – Розміри клітин соломи

Клітини соломи	Розміри, мм	
	довжина	ширина
Луб'яні волокна	0,45...1,9	0,01...0,025
Паренхімні клітини	0,06...0,3	0,02...0,08
Сітчасті судини	до 0,6	до 0,005
Кільцеві та спіральні судини	0,15...0,2	0,025...0,035
Здере'янілі прозенхімні клітини	0,15...0,2	0,025...0,035
Клітини епідермісу	0,075...0,3	0,01...0,02

Розробка нових методів хімічної переробки недеревної рослинної сировини з метою отримання целюлози ґрунтується на уявленні про хімічний склад сировини. Основними компонентами рослинних тканин є вуглеводний комплекс (геміцелюлози, целюлоза), лігнін, екстрактивні і мінеральні речовини.

За хімічним складом солома злакових культур ближче до листяної деревини. У таблиці 1.2 наведено склад соломи злакових культур в порівнянні з деревиною за результатами досліджень [4-7].

Таблиця 1.2 – Хімічний склад соломи та деревини

Компоненти	Солома		Деревина	
	рису	вівса	ялини	осики
Целюлоза	45,6	47,0	46,1	41,8
Лігнін	14,6	18,0	28,1	21,8

Продовження таблиці 1.2

Компоненти	Солома		Деревина	
	рису	вівса	ялини	осики
Пентозани	23,4	29,0	5,1	16,3
Водний екстракт	12,7	2,43	2,8	2,8
Смоли, жири, віск	6,0	3,5	1,0	0,8
Легкогідролізуючі полісахариди	28,8	30,5	17,3	20,3
Зола	17,2	3,0	0,3	0,3

Наявні в літературі відомості про склад рослинної сировини відрізняються за числовими показниками, це обумовлено різними сортами і умовами зростання.

Вуглеводний комплекс соломи характеризуються високим вмістом геміцелюлоз (особливо пентозанов), тому волокнисті напівфабрикати, зроблені з соломи, легко піддаються помелу і мають хороші властивості утворення паперу. Гексозанів в соломі міститься значно менше. За змістом целюлози солома близька до листяних деревних порід. Основними полісахаридами геміцеллюлоз соломи є глюкуронооксілани, молекули яких побудовані із залишків D-ксилози і містять невелику кількість L-Арабіноза і D-глюкуронової кислоти або 4-0-метил-Б -глюкуронової кислоти [8].

Методом лужної екстракції в роботі [9] було виділено арабіноглюкуронооксілан з рисової соломи з молекулярної масою 22100 і ступенем полімеризації 167. Полісахарид побудований із залишків D-ксилози, L-арабінози, D-глюкуронової кислоти. В гідролізатах, крім глюкуронової кислоти, знайдені альдобіуронова і альдотріуронова кислоти. Їх характеристика, а також присутність в гідролізаті метилованого ксилана 2-О-метил - і 3-О-метил-D-ксилози, 2,3-ді-0-метил-D-ксилози і 2,3,5-три-0 метил-L-

арабінози доводять наявність зв'язку між залишками ксилози і глюкуронової кислоти і присутність останньої в бічному ланцюзі полісахариду. Фрагменти ланцюга ксилана мають такий вигляд (рис. 1.4):



Рисунок 1.4 – Фрагменти ланцюга ксилану рисової соломи

У полімерного ланцюга цього полісахариду присутні один фрагмент типу I, 3 фрагмента типу II і 30 залишків типу III D-ксілопіраноз, з'єднаних, мабуть, один з одним різними способами [10].

Вміст пентозанів в соломі досягає тих же значень, що і в листяної деревини. За даними [11], близько 40% загальної кількості пентозанів в соломі є важкогідролізуючими і міцно пов'язані з целюлозою в єдиний комплекс. Гексозанів в соломі міститься відносно небагато, але є досить значна кількість поліуронових кислот, які легко розчиняються при лужному варінні.

Будова лігніну соломи вівса нагадує лігнін листяної деревини. Однак при окисленні нітробензолом лігнін соломи дає менший вихід сирингілу, що є ознакою меншого одеревеніння. Крім того, лігнін соломи менш полімеризований і, можливо, менш міцно пов'язаний з вуглеводними компонентами, ніж лігнін деревини, в результаті він має значно більшу реакційну здатність, легше піддається дії делігніфікуючих реагентів з меншою їх витратою [12].

Вміст екстрактивних речовин в соломі приблизно такий же, як і в деревині листяних порід. Екстрактивні речовини мають важливе практичне значення для рослини, володіючи фунгіцидною, бактерицидною і інсектицидною дією, вони забезпечують стійкість до руйнуючих грибів,

мікроорганізмів і комах (фенольні сполуки); захищають при пошкодженнях (ексудати).

У складній суміші сполук різних класів, які складають екстрактивні речовини соломи, багато з них є цінними хімічними продуктами. Повне розділення суміші екстрактивних речовин являє собою досить важке завдання [13].

Речовини, що екстрагуються з деревини органічними розчинниками (екстрактивні речовини), умовно називають смолами. До них відносяться смоляні вищі і жирні кислоти (насичені і ненасичені), жири, воски. Особливістю соломи злакових культур є те, що переважна більшість жировоскового шару зосереджена на зовнішній та внутрішній поверхні соломини. Він виконує захисну функцію і надає поверхні соломини гідрофобні властивості. Наявність гідрофобного шару перешкоджає проникненню хімічних агентів всередину лігновуглеводної матриці і перешкоджає вилученню інших компонентів. Тому, для кращого проникнення виручених агентів до місць відкладення лігніну, необхідна стадія видалення жировоскової фракції з поверхні соломини шляхом впливу різними органічними розчинниками (етиловий ефір, етанол, бензол тощо) [14].

Розглянемо деяких представників даного класу. Воском іноді називають різні за складом і походженням речовини, які можуть володіти водовідштовхувальними властивостями і характерним блиском поверхні, яку вони покривають. До складу рослинних восків входять з'єднання різних класів, молекули яких мають відносно протяжний ланцюг (вуглеводні, вищі жирні кислоти і спирти, складні ефіри), проте переважаючим компонентом є складні ефіри вищих жирних кислот і одноатомних спиртів (вищих аліфатичних спиртів, стеринів і терпенових спиртів). Внаслідок цього віск близький за хімічними властивостями до жирів, але його складноефірний зв'язок більш стійкий і важче гідролізується, ніж в жирах. Вищі спирти можуть також знаходитися у вільному стані. Вуглеводневі компоненти воску представлені головним чином алканами, що утворюються при декарбоксилуванні вільних



жирних кислот, і тому на відміну від кислот вони мають непарне число атомів вуглецю (від  $C_{11}$  і до  $C_{33}$ ) [15-17].

Виділені вищі жирні кислоти можуть застосовуватися в якості компонентів фарб, миючих засобів, а також в промисловому органічному синтезі.

До гідрофільних екстрактивних речовин відносять фенольні сполуки, таніни, барвники, камеді, слизу, моносахариди, глікозиди, пектинові речовини і полісахариди (крохмаль, арабіногалактан). При послідовному екстрагуванні деревини розчинниками зі зростаючою полярністю можна відокремити фенольні сполуки від інших гідрофільних компонентів.

Фенольні сполуки присутні в рослинній сировині, як у вільному, так і в зв'язаному вигляді (глікозиди, складні ефіри, в тому числі таніни). Глікозиди, утворені фенолами в якості агліконів, зазвичай розчиняються у воді, тоді як самі феноли можуть бути і нерозчинними у воді [17]. Молекули простих фенолів містять одне бензольне кільце і являють собою проміжні і побічні продукти біосинтезу лігніну; лігніно - сполуки, що складаються з двох фенілпропанових одиниць, з'єднаних Р-Р-вуглець-вуглецевим зв'язком [16]. Також до фенольних сполук відносять піносільвін; флавоноїди, наприклад кверцетин (рис. 1.5).

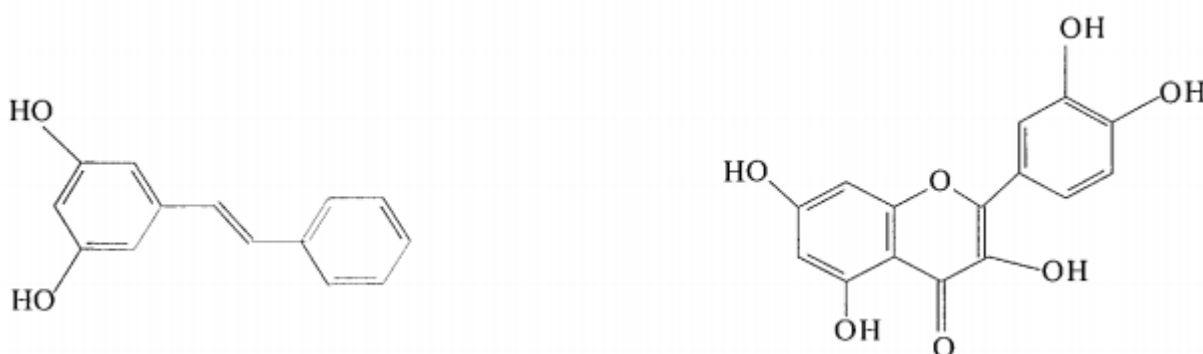


Рисунок 1.5 – Структурні формули пиносельвину та кверцетину

Уронові кислоти входять до складу високомолекулярних гідрофільних екстрактивних речовин - пектинових речовин, а також камеді (гума) і слизу. Водорозчинні полісахариди для рослин є резервними поживними речовинами.

Пектинові речовини містять в якості основного компонента пектинову кислоту, а також арабінан і галактан. Гідрофільні властивості пектинів в період росту рослин, мабуть, відіграють важливу роль у водному обміні. Пов'язана пектиновими речовинами вода не замерзає і важко випаровується, тому пектини надають молодим рослинам і тканинам стійкість до замерзання і посухи. Пектинові речовини практично неможливо виділити в чистому і незмінному вигляді.

Відмінною особливістю соломи є висока зольність, яка доходить до 7 ... 8% у звичайних видів соломи і до 18% у рисової соломи. Зола зосереджується головним чином у вузлах, листках, причому в складі золи переважає діоксид кремнію (до 60% від загальної кількості золи у соломи). Це відбувається через окислення ґрунту в зоні поширення коренів, в результаті чого кремній, в великих кількостях міститься в ґрунтах, де росте рис, надходить в рослину. Кремній поширюється в рослині у вигляді монокремнієвої кислоти, яка переміщається до зовнішніх поверхонь рослинних тканин, де концентрується і утворює в результаті полімеризації целюлозо-кремнеземних структуру, яка добре розчиняється у воді [13, 18].

Рисове лушпиння за даними [19], одне з найбільш важко реалізованих, але значних за обсягом відходів сільськогосподарського виробництва, що становить близько 20% від маси виробленого товарного рису. Рисове лушпиння, як і рисова солома, є низькокалорійною їжею, неякісним паливом або добривом через високий вміст в ньому двоокису кремнію (до 20%).

Оболонка зерна рису (лушпиння) являє собою жорсткі лусочки світло-жовтого кольору, що складаються, як і деревина, з лігніну, целюлози і геміцелюлози (в основному, пентозанів), за якісним складом органічної частини мало відрізняється від листяної деревини (рис. 1.6).



Рисунок 1.6 - Вид квіткового лушпиння рису під мікроскопом

Вуглеводів в рисовому лушпинні більше, ніж в соломі рису - 34 ... 42% [12]. Однак вуглеводний комплекс містить більше геміцелюлоз [19], а вміст целюлози рідко перевищує 30%. Це значно менше, ніж в деревині, тому рисове лушпиння практично не використовують для виробництва паперу. Найчастіше його використовують в гідролізній промисловості, так як геміцелюлози, складають 17 ... 22% від маси рисового лушпиння, легко гідролізуються з утворенням фурфуролу і ксиліту [20, 21].

Вміст лігніну в рисовому лушпинні залежить від сорту рису і умов його вирощування, воно коливається від 19 до 25% [9, 18, 22]. Найбільш важливою відмінністю рисового лушпиння від інших сільськогосподарських відходів є аномально високий вміст кремнію [19, 23, 24]. Зольність рисового лушпиння складає 16 ... 20% [9, 18, 19], і зола являє собою практично чистий діоксид кремнію. Всі інші елементи, в тому числі калій і фосфор - основні елементи живлення рослин, містяться в попелі рисового лушпиння на рівні домішок [25]. Зміст мінеральних домішок в значній мірі залежить від сорту, умов вирощування, зберігання і перевезення рису.

Кремній в рисовому лушпинні знаходиться у вигляді аморфного діоксиду опалової структури [19]. Високий вміст опалового кремнезему забезпечує відносно постійну рівноважну вологість рисового лушпиння, що залежить від

вологості повітря і складову 8 ... 13% [22]. Крім того, кремнезем надає рисовому лушпинні значну твердість, а, отже, і високу абразивність, що призводить до швидкого зносу обладнання для подрібнення, а при пневматичному транспортуванні лушпиння - трубопроводів. Мала насипна щільність рисового лушпиння ( $0,1 \dots 0,14 \text{ кг/м}^3$ ) [18, 22] робить її транспортування основною частиною витрат при переробці, тому переробляти лушпиння необхідно неподалеку від підприємств, що здійснюють лущення рису. Саме висока собівартість перевезень є основною перешкодою утилізації рисового лушпиння, оскільки з усіх видів переробки себе виправдовують лише ті, в результаті яких виходять досить дорогі або дефіцитні продукти [19].

Наступним об'єктом дослідження є недеревна рослинна сировина, що отримується при переробці круп'яної культури - гречки. При вирощуванні і переробці зерна гречки утворюється ряд відходів його виробництва, зокрема гречана солома, частка якої в загальній надземній масі рослин становить 42...62% і гречане лушпиння, частка якого становить 20...30% від маси зерна.

Гречка відноситься до сімейства гречаних (Polygonaceae) до роду *Fagopyrum*. Рослини частіше однорічні, з голими, гіллястими, колінчастими стеблами, що несуть чергові стрілоподібні трикутні листки (рис. 1.7).

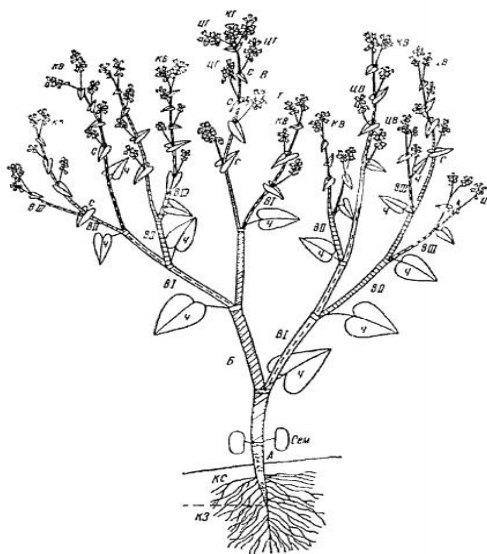


Рисунок 1.7 – Рослина звичайної гречки, підвид звичайна

Плід гречки звичайної (*Fagopyrum esculentum* Moench.) - тригранний горішок довжиною 5,75...10,0 мм, шириною 3,0...3,5 мм. Іноді зустрічаються поодинокі плоди гречки з 2...4 або 10...12 гранями.

Лушпиння гречки складається з чотирьох шарів:

1) ендосперму зовнішнього, клітини якого розташовані по довжині плода і мають потовщені стінки;

2) склеренхімного товщиною 0,05 ... 0,11 мм, потужність якого в окремих частинах плода неоднакова (у ребер найбільша - 6 рядів клітин, по середині грані найменша - 3 шари клітин);

3) коричнево-червоного прозенхімного товщиною 0,04 ... 0,06 мм (в його клітинах іноді зустрічаються хлорофілові і крохмальні зерна);

4) внутрішнього епідермісу одношарового.

Лушпиння гречки тверде, незрощена з насінням, формується з 3 плодолистків (рідко 2 ... 12) і стінок плодопочок [26].

Оболонка захищає зародок і ендосперм від пошкоджень і впливу несприятливих зовнішніх умов. Під час дозрівання плоду вона набуває різноманітне, характерне для кожного сорту забарвлення: коричневе, рудо-коричневе, чорне, яскраво-сіре (сріблясте) з різними відтінками і тонами, однотонне або з малюнком у вигляді точок, штрихів [26]. Хімічний склад лушпиння гречки представлений в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3 – Хімічний склад лушпиння гречки

Компоненти	За статистичними даними		
	1	2	3
Целюлоза	47,72	28,89	27,83
Зольні речовини	3,91	1,49	1,87
Речовини, що розчиняються у спиртобензольній суміші	1,08	1,45	2,3
Легкогідролізуючі полісахариди	32,95	25,17	28,49

Продовження таблиці 1.3

Компоненти	За статистичними даними		
	1	2	3
Важкогідролізуючі полісахариди	29,92	25,0	23,0
Пентозани	25,10	18,0	24,51
Уронові кислоти	6,30	5,8	7,6
Пектинові речовини	0,42	0,5	0,4
Лігнін	31,07	30,87	30,30
Азотовмісні речовини в перерахунок на білок	2,08	4,09	0,63
Крохмаль	0,98	1,92	1,0

Вміст полісахаридів, отриманих з відходів переробки гречки, і їх моносахаридний (якісний і кількісний) склад залежать від виду сировини (лушпиння або соломи), від сорту рослини і способу вилучення. Сумарний вихід полісахаридів з лушпиння гречки змінюється в інтервалі 3,2 ... 6,3% від маси сухого сировини, соломи -1,6 ... 12,2% [31].

До складу органічних речовин входять сполуки групи флаваноїдів (солома гречки містить барвник інтенсивно-червоного кольору -пеларгонідін [26]), в тому числі рутин і кварцетин, ліпіди, полісахариди, які проявляють біологічно активні властивості [31]. Флавоноїди - фенольні сполуки, в основі яких лежить дифенілпропановий скелет  $C_6-C_3-C_6$ , складають велику групу природних сполук, широко поширених в рослинному світі. В основі всіх флавоноїдів лежить з'єднання, іменоване флаваном, яке являє собою 2-феніл-хроманом або 2-феніл-бенз-у-піраном (рис. 1.8).

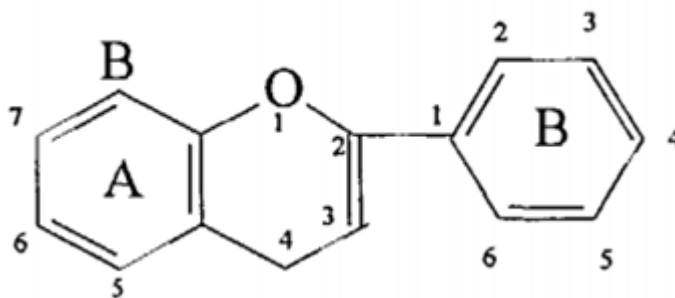


Рисунок 1.8 – Структурна формула флавану

Залежно від структури зв'язуючої трьохвуглеводної ланки, а також ступеня її окислення всі флавоноїди поділяються на групи. Пеларгонідін відноситься до сімейства антоціанідів (рис. 1.9). Особливістю будови цих сполук є наявність вільної валентності кисню в пірановому кільці. У природі відомо до 22 антоціанідинів, поєднанням яких обумовлено все розмаїття забарвлення квіток, листя і плодів. Завдяки позитивному заряду антоціанідини в кислому розчині поведуться як катіони і утворюють солі з кислотами, в лужному розчині - як аніони і утворюють солі з основами. Залежно від рН середовища змінюється і забарвлення антоціанідинів. Солі катіонів пеларгонідіна пофарбовані в червоний колір з жовтуватим відтінком. Його лужні солі пофарбовані в синій колір [32].

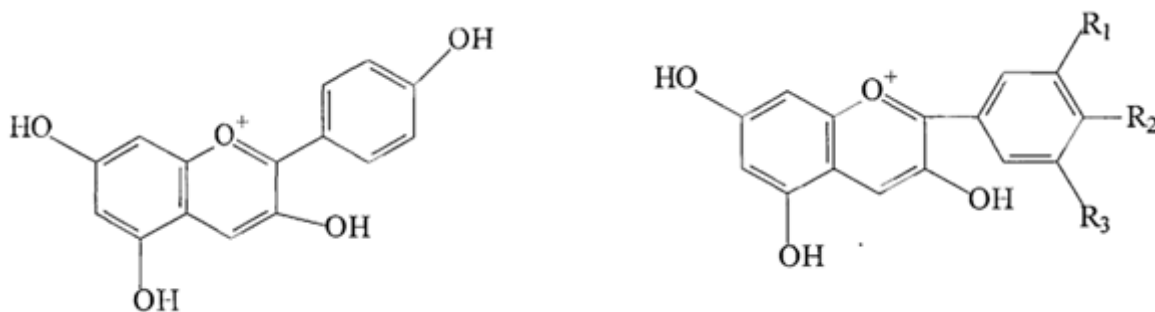


Рисунок 1.9 – Структурні формули пеларгонідину та антоцінідину

Зола з лушпиння і соломи гречки знаходиться в кристалічному стані. Вихід золи з лушпиння гречки становить 1,5 ... 2,3%, а з соломи - 2,8 ... 11,1% в залежності від сорту рослини. У складі зольних залишків лушпиння і соломи гречки виявлений однаковий набір елементів (дані в порядку зниження їх

вмісту): іони калію, магнію, фосфору, кремнію, кальцію, заліза, натрію, марганцю, алюмінію, цинку, міді, нікелю, хрому та срібла. Їх концентрація в золі залежить від сорту рослини і місця зростання. Вміст кремнезему в золі гречаного лушпиння складає приблизно 4%, а в попелі гречаної соломи - до 2%.

## 1.2 Використання відходів однолітніх рослин

В останні роки підвищився інтерес до відходів сільськогосподарського виробництва, як до перспективної сировини для отримання матеріалів, корисних людині. Така сировина містить, як правило, природні біологічно активні речовини, процес виділення яких з відходів в більшості випадків вигідніше хімічного синтезу.

Переробку відходів злакових культур проводять за такими основними напрямками:

- 1) сільське господарство (корми для тваринництва);
- 2) механічна переробка (паливо, сорбенти, наповнювачі, ПАР);
- 3) гідролізна промисловість (фурфурол, ксиліту);
- 4) отримання неорганічних речовин (діоксид кремнію);
- 5) отримання органічних сполук (барвники, фітостерини);
- 6) волокнистий напівфабрикат при виробництві паперу.

В країнах, де рис є основною харчовою культурою, соломку використовують для побутових потреб. Так з неї виготовляють будівельний матеріал, капелюхи, легке домашнє взуття, сумки, килимки та інші предмети домашнього вжитку, добрива, добавки до кормів і підстилки для тварин [1].

У сільському господарстві соломку, через дешевизну сировини, іноді використовують в якості кормових добавок для птахів і худоби або добрива, незважаючи на низьку калорійність, погану засвоюваність і високу зольність [18, 24].

Є повідомлення про можливі напрямки використання лушпиння гречки в якості пакувального матеріалу, набивання подушок. На корм тваринам



використовується сама гречка, відходи від очищення і сортування зерна, від переробки зерна на крупу, а також і гречана солома.

Відходи від виробництва рису відрізняються за своїм хімічним складом від усіх інших злакових культур, перш за все великим вмістом в соломі і лушпинні аморфного діоксиду кремнію. Тому теплотворна здатність соломи і лушпиння нижча, ніж у деревини або соломи і лушпиння інших зернових (наприклад, вівса або гречки), а при спалюванні утворюється багато дрібнодисперсної золи, яка має обмежений діапазон можливого використання. Якість корму або добрива з лушпиння і соломи дуже низька також через високий вміст кремнезему. Дроблення рисових відходів швидко призводить до зносу обладнання в силу їх високої абразивності. В Італії відходи переробки рису стираються в порошок, який використовується в якості ПАР в металургійній промисловості. Вихід корисної продукції з 1 т соломи або лушпиння рису:

1. Аморфний діоксид кремнію:
  - з соломи від 70 до 120 кг;
  - з лушпиння від 120 до 200 кг кремнезему, зміст  $\text{SiO}_2$  від 90 до 99%.
2. Фурфурол (з соломи і з лушпиння) не менше 50 кг.
3. Ксиліт (з лушпиння) до 80 кг.
4. Сировину для біленої целюлози (з соломи і лушпиння) до 320 кг.
5. Рисове масло - з висівок до 180 кг
6. Фітин і похідні фітінової кислоти (з лушпиння) до 40 кг.

В деяких країнах з відходів гречки отримують паливний засіб у вигляді брикетів і гранул [37]. В якості сполучного матеріалу при брикетуванні використовується лушпиння відходів лущення гречаних зерен і деревна тирса при наступному співвідношенні компонентів, (%): відходи лущення гречаних зерен 70 ... 80; борошно відходів лущення гречаних зерен і 5 ... 10; деревна тирса 10 ... 30; вода.

Шляхом пресування або екструзії з лушпиння отримують високоякісний будівельний матеріал [38]. Лушпиння гречки являє собою пористе тіло. Її

структура складається, в основному, із з'єднань вуглецю, які пов'язані за допомогою радикальних зв'язків, а інші елементи за рахунок Ван-дер-Ваальсових зв'язків. Це дозволяє розглядати застосування лушпиння гречки в якості сорбентів з регульованими сорбційними властивостями [39] і екосорбентів [40].

Залежно від умов гідролізу виходять різні за складом розчини полісахаридів, деякі з них володіють біологічно активними властивостями. У більшій частині, гідролізат використовують для вирощування харчових дріжджів або в якості субстрату для різних ферментативних процесів [18].

### 1.3 Використання супутніх компонентів недеревної рослинної сировини

Високий вміст кремнезему в соломі злакових культур робить відходи рисового виробництва унікальним джерелом отримання крмнієвовмісних матеріалів різного призначення. Найбільш цінним продуктом є аморфний діоксид кремнію, який може бути використаний в фармацевтиці (наповнювач для ліків), парфумерії (наповнювач для зубних паст, кремів), колонкової хроматографії (сорбент), гумової, порцелянової, скляної, текстильної, пластмасової, паперової галузях промисловості, а також як сировину для виробництва силіцидів, карбіду кремнію, нітриду кремнію, водорозчинних силікатів ( «рідке скло») та інших сполук кремнію, у виробництві кварцових виробів, люмінофорів, абразивів, електродів, звуко- і термоізолюючих матеріалів [41].

Значення величини питомої поверхні ( $S_{уд}$ ) частинок діоксиду кремнію залежить від виду сировини і способу переробки і змінюється в діапазоні 80 ... 454 м<sup>2</sup>/г, об'єм пор - 0,196 ... 0,390 см<sup>3</sup>/г, а середній радіус пір 1,69. ...2,3 нм. При нагріванні речовини до 1000 ° С аморфний кремнезем з рисової соломи переходить в кристалічний стан, а значення  $S_{уд}$  знижується до 8 ... 10 м<sup>2</sup>/г. Аморфний кремнезем з вмістом SiO<sub>2</sub> > 95%, має наступні характеристики: щільність речовини в толуолі при 25 ° С 2,01 ± 0,05 г/см<sup>3</sup>; насипна маса - 600

г/л; розчинність речовини при 25 ... 90 ° С 2,4 ... 4,6%, а рН розчину 7,92 ... 8,45 [18, 23, 24].

Вміст в рисовій соломі органічних компонентів дозволяє отримувати з неї продукти різного призначення. Основним способом отримання органічних речовин з рослинної сировини є гідроліз розчинами неорганічних кислот (соляної, сірчаної, фосфорної, азотної). З рисової соломи можна отримати левулінову кислоту і етиловий спирт, фітинову кислоту і її похідні [24], фосфат кальцію, оцтову і щавлеву кислоти, фурфурол, полісахариди, ксилозу і ксиліт [23].

Харчова промисловість потребує нових натуральних органічних фарбувальних речовин, що володіють властивостями вітамінів, окисантною активністю, здатних до комплексоутворення з катіонами металів. До числа таких перспективних речовин, як за характеристиками стійкості, так і за здатністю впливати на збільшення тривалості зберігання харчових продуктів, можна віднести ряд кисневмісних біофлавоноїдів. Їх можна витягати з покривних оболонок гречки. За рахунок дешевої, доступної, постійно поновлюваної сировини можна забезпечити стабільне виробництво флавоноїдних барвників [38].

Безбаластні препарати в числі вільних функціональних груп мають фенольні групи, що визначають їх біоцидні властивості по відношенню до шкідливих для здоров'я людини мікроорганізмів. Незважаючи на високу активність, вони відносяться до абсолютно чистих речовин і навіть при великих передозуваннях не викликають побічних явищ в організмі [42].

В даний час відомий спосіб отримання коричневого барвника з лузги гречки, використовуваного в харчовій та хімічній промисловості. Суть методу полягає в тому, що просіяну, промиту водою, лузгу екстрагують 1... 5% розчинами повного або кислого карбонату натрію або сумішшю карбонату з гідроксидом кальцію або аміаку при 60 ... 100 ° С і гідромодуль 1,7...5,0, потім отриманий розчин концентрують ультрафільтрацією з подальшим випаренням концентрату [43]. Запропоновано спосіб отримання барвників з лущиння

гречки [44]. Спосіб полягає в очищенні, подрібненні лушпиння і виділенні барвника при лужному гідролізі 3,8 ... 4,2% розчином їдкого натрію протягом 5,5 ... 6,5 годин з подальшою фільтрацією.

І з оболонки гречки можливе отримання карбоксиметилцелюлози [28] з метою застосування її в медичній практиці [42].

Целюлоза з рисової соломи містить велику кількість дрібного волокна - до 30...40%, що складається з паренхімних і епідермальних клітин, що сприяють поліпшенню якості отриманого з рисової целюлози паперу. Білена целюлоза з рисової соломи використовується повністю або в композиції для виробництва друкованого, друкарського паперу, паперу для письма, малювання, а також багат шарового картону. Одним з найбільших виробників целюлози з рисової соломи є підприємство фірми «Ракта» в Єгипті. Воно виробляє 180 т/добу целюлози, яка повністю переробляється в письмові та друковані види паперу [15].

#### 1.4 Виробництво целюлози із недеревної рослинної сировини

З усіх способів хімічної переробки деревини головним на сьогоднішній день залишається отримання целюлози. Зростаючий дефіцит ресурсів хвойної деревини, яка поряд з деревиною листяних порід є основним видом сировини для виробництва технічної целюлози, створює проблему розширення сировинної бази целюлозно-паперової промисловості за рахунок залучення в переробку швидкозростаючих листяних порід, низькоякісної деревини, відходів лісозаготівель і деревообробних виробництв, вторинних ресурсів, а також однорічних рослин. В даний час використовується лише близько 1,5% загальних запасів недеревної рослинної сировини. Включення в переробку тільки 10% однорічних рослин і рослинних відходів сільського господарства дозволить отримати більш 125 млн. тонн в рік напівфабрикатів для виробництва паперу та картону. Складність при використанні недеревної рослинної сировини для отримання технічної целюлози полягає в наявності

коротких волокон; неоднорідності макро- і мікроструктури; високому вмісту пентозанів і золи (зокрема сполук кремнію); низькій насипній вазі сировини [45].

Так як солома злакових культур досить близька за хімічним складом з деревиною листяних порід, то вона переробляється переважно лужними способами варіння - натронним і сульфатним. Внаслідок більш пухкої структури клітинної стінки і меншим вміст лігніну натронне і сульфатне варіння рисової соломи можна проводити при зниженій кінцевій температурі (140 ... 150 ° С), а при отриманні жорстких целюлоз не виключається можливість проведення варіння при температурі 95 ... 100 ° С без підвищення тиску. При сульфатному варінні без тиску при температурі 95 ... 100 ° С, тривалості варіння 3,5 години при витраті активного лугу 9 ... 10% (в одиницях  $\text{Na}_2\text{O}$ ) отримана целюлоза з рисової соломи з вмістом залишкового лігніну 4 ... 4,5%.

За даними роботи [46] рисову солому обробляють 36 годин 20%-м розчином  $\text{NaOH}$ , в результаті отримують волокнистий продукт, що містить 93,6% целюлози; 3,5% геміцелюлози, 1,4% лігніну і 1,5% золи.

Автори роботи [47] показали, що процес лужної варіння дає можливість отримати целюлозу з виходом 75 ... 94% з вмістом залишкового лігніну 0,6 ... 3,2%. Авторами [48,49] розроблялися технології виробництва целюлози з рисової соломи натронним способом.

Способи варіння целюлози з рисової соломи досліджені в лабораторії науково-дослідного інституту ECUST (Шанхай, Китай) [50,51]. Для отримання целюлози в якості варильного розчину використовували 5% розчин  $\text{KOH}$  і 22 ... 27% розчин  $\text{NH}_3$ . Тривалість варіння 60 хвилин, температура 155 ° С. Вихід целюлози склав 38,1% при видаленні лігніну на 84,5 ... 85,6%.

При обробці на холоді з витратою лугу 75%  $\text{NaOH}$  від маси січки протягом 72 год вихід напівцелюлози становить близько 70%, при незначному руйнуванні вуглеводного комплексу. За даними [15], обробка соломи  $\text{NaOH}$  з концентрацією 1% при 95 ° С протягом 2 год переводить в розчин 79% лігніну

соломи, тоді як ялиновий лігнін розчиняється в тих же умовах лише на 20%. Японськими вченими [52] було запропоновано для підвищення виходу целюлози, соломі рису обробляти 2% -вим водним розчином NaOH. При такому способі вихід напівфабрикату становить 47,6% при ступеня білизни 61,2%.

Групою румунських вчених розглянуте натронне і вапняне натронне варіння соломи тривалістю 60 ... 225 хв при цьому вихід біленої целюлози становить 35 ... 45%, напівцелюлози 70 ... 85% [54]. Легка розчинність лігніну соломи в лузі дозволяє при натронному і сульфатному варінні застосовувати менші витрати активного луку і більш низькі температури. При сульфатному варінні, в порівнянні з натронним спостерігається кращий вихід і вміст целюлози.

Великою проблемою при сульфатному і натронному варінні целюлози з рисової соломи є високий вміст діоксиду кремнію в сировині. В Японії вивчалися особливості виробництва целюлози із недеревної рослинної сировини [55]. Оцінювався вплив зольності при лужному варінні рисової соломи. При варінні рисової соломи і лушпиння практично весь діоксид кремнію переходить в чорний луг. Через високий вміст кремнію в кислотах виникають труднощі при випаровуванні лугів, при каустизації і при випалюванні вапняного шламу.

При випаровуванні відбувається утворення силікатного накипу на трубках випарювання та інших нагріваючих поверхнях обладнання, що різко знижує їх теплопередачу і зменшує продуктивність установок [55].

Наявність в кислотах силікату призводить до зниження ступеня каустизації карбонату, силікат кальцію надає рихлість шламу, що ускладнює процес ущільнення його і підвищує втрати луку зі шламу.

Для осадження кремнієвої кислоти з лугів використовують вапно [15, 56], ступінь збезкремнювання більш ніж на 90%, вуглекислоту димових газів содорегенераційних установок [57, 58] - ступінь збезкремнювання 90 ... 92%, сполуки алюмінію - ступінь збезкремнювання 90% [ 59].

У Китаї випробуваний спосіб регенерації лугів методом мокрого крекінгу з осадженням кремнію на вугільного пилу [60].

Авторами [15] встановлено, що триразова витрата вапна по відношенню до теоретично необхідної при температурі обробки  $80^{\circ}\text{C}$  забезпечує знекремнювання лугу більш ніж на 90%. В осад захоплюється разом з  $\text{CaSiO}_3$  невелика кількість органічних речовин лугу, внаслідок чого теплотворна здатність сухого залишку знижується на 4 ... 5%.

Ще однією проблемою при сульфатному способі варіння є забруднення навколишнього середовища токсичними і сірковмісними сполуками. Виробництво целюлози в усьому світі призводить до потрапляння в навколишнє середовище мільйонів тонн сірки у вигляді таких шкідливих сполук, як сірководень, органічні сульфіди, сірчистий ангідрид.

Цю проблему неможливо вирішити тільки за рахунок вдосконалення допоміжних процесів і обладнання (абсорбційного, випарного), як це відбувається сьогодні. Необхідно переходити на альтернативні способи варіння, що виключають джерела шкідливих викидів [61, 62].

Саме так була вирішена проблема з традиційним відбілюванням, в якому використовують токсичні сполуки хлору, - перехід на нові способи відбілювання з майже повною або повною відмовою від застосування хлору і його сполук.

Варіння з органічними розчинниками - органосольвентне варіння (від англійського *organic solvent* - органічний розчинник) може здійснюватися без додаткових хімічних реагентів з порівняно простою схемою регенерації розчинника [15]. Виділяється лігнін, який відрізняється високою реакційною здатністю і як «активний лігнін» може бути утилізований за різними напрямками. При цьому способі варіння є можливість утилізації рослинної біомаси поділом її на окремі компоненти для їх подальшої переробки (наприклад, целюлоза для ферментативного гідролізу або хімічної переробки, лігнін для отримання продуктів, які використовуються в якості рідкого палива або для виділення індивідуальних сполук) [63].

Реагенти, що використовуються для делігніфікації, відносяться до різних класів органічних сполук (одноатомні та багатоатомні спирти, феноли, карбонові кислоти, прості і складні ефіри, кетони, аміни, сульфооксиди) і істотно розрізняються за своїми властивостями і характером взаємодії з компонентами сировини [63].

Найбільш часто цього способу варіння використовують бінарні водно-органічні суміші, що підвищують ефективність виділення лігніну, виключають попередню сушку сировини. У таких сумішах делігніфікація відбувається в кислому середовищі через гідролітичне відщеплення від компонентів сировини різних кислот, в основному оцтової.

#### Висновок до розділу 1

1. З літературних джерел встановлено, що на сьогодні замість деревини для виробництва паперу можна використовувати рослинну сировину, таку як рис, гречку, соломку.

2. Дослідженням по можливості використання відходів однолітніх рослин для отримання технічної целюлози, а в подальшому для виробництва паперу, присвячені роботи багатьох вчених. Більшість робіт присвячено дослідженням отримання технічної сировини за допомогою хімічного способу.



## 2 ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ПАПЕРУ

### 2.1 Папір, його класифікація та властивості

У деяких європейських державах, таких як Україна, Франція, Німеччина, Англія тощо, сировина, на якій пишуть, друкують і виконують інші види робіт, називають папером. Цю назву листовий матеріал дістав від свого попередника папіруса, на якому писали ще в древньому Єгипті.

Батьківщиною паперу є Китай. У Китаї папір виготовляли ще задовго до нашої ери. В Європі першими почали виробляти папір угорці(1300р.) В Україні першу папірню побудовано в 1541р. на Львівщині у місті Буськ [64].

Папером називають волокнисту листову, переважно рослинного походження, сировину маса  $1\text{м}^2$  якої становить 4-250г. За призначенням папір розділяють на групи, які складаються з окремих підгруп.

1. Папір для друку (друкарський). Є найпопулярнішим, на ньому, застосовуючи різні методи, друкують видавничу і образотворчу продукцію. Це газетний, друкарський, офсетний, глибокодрукарський, ілюстративний, картографічний, обгортковий та етикетковий папір.

2. Декоративний. Поверхня має гладку структуру. Матеріал, як правило, пофарбований або крепований. Не рідкість – імітація шкіри, оксамиту, полотна і мармуру. Застосовується переважно для створення книжкових палітурок, оформлення книг, журналів тощо.

3. Письмовий. На такому папері пишуть, креслять, малюють, на нього наносять машинопис. Він може бути звичайним та кольоровим. З нього можуть виготовляти зошити, поштові вироби. Також сюди належить копіювальний, креслярський, зокрема, прозорий, ротаторний папір, калька і ватман.

4. Електротехнічний. Це матеріали для електроізоляції, телефонного і конденсаторного використання, а також мікастрічкові, кабельні, зокрема, напівпровідні.

5. Для упакування і обгортки. Сюди належить папір, в який вручну або на спеціальних автоматичних агрегатах упаковують харчові продукти

(овочі, фрукти, цукор, чай, кондитерські, хлібобулочні вироби та ін.), тару, головним чином, скляну, а також текстиль та інші матеріали. При необхідності можуть бути задіяні жиро-, світлонепроникні підвиди.

6. Світлочутливий. Матеріал, на який нанесений чутливий до світла покривний шар. Такий папір змінює свій колір під впливом світлових променів, а виготовляється із застосуванням спеціальних хім. домішок.

7. Для цигарок і сигарет. Основні підвиди: курильний, мундштучний, сигаретний та цигарковий.

8. Вбираючий. Це паперові матеріали для промокання, фільтрації, застосовувані, в основному, в хроматографії.

9. Промислово-технічний. Такий папір може мати різноманітне застосування: для ртутно-цинкових елементів, хімічних джерел струму, патронів, каландрів, шпагатів, ксерографії тощо. Він може розчинятися у воді, бути перфокартковим, чутливим до тепла, мати термореактивний і захисний шари.

10. Папір-основа. Це вихідний матеріал, який застосовується для виготовлення інших видів паперу і виробів з нього. Він піддається певній обробці, просоченню, на нього наносять різні покриття: термореактивні, копіювальні, крейдовані, фото, з парафіну, пергаменту, абразивів, фольги тощо [56,65].

Серед цікавих видів паперу, які знайшли застосування в наші дні:

- крейдований. З метою приховування основних волокон тут наносять спеціальну пасту. Виходить гладка, рівна і біла поверхня. Кількість крейдованих шарів може відрізнятися, а відбиття може бути як глянцеvim, так і матовим;

- з тисненням - поверхню такого паперу обробляють особливим способом, мета якого – отримання рельєфного зображення (ефект паморозі, льону, яєчної шкаралупи та інших текстур);

- самоклеючий (папір-самоклеїтка) - передбачає наявність на звороті адгезивного шару, закритого захисною плівкою, що легко знімається. Буває в

різних колірних варіаціях, крейдованим/некрейдованим, прозорим, металізованим та ін. Клейкий шар може бути тимчасовим або постійним. Іноді захисний шар ділять на фракції, що сприяє його спрощеному зняттю;

- самокопіювальний - забирає необхідність використання копівки. Оригінал копіюється при писанні ручкою або на друкарській машинці. Щоб копіювання було можливим, важливо використовувати різного кольору паперові аркуші в певному порядку один за одним. Через невелику щільність, можуть виникати труднощі при розрізуванні та в процесі друку, тому поводитися з таким папером слід дуже акуратно;

- картон - багат шаровий паперовий продукт, якому характерні значні товщина, вага і жорсткість [67].

Крім того, в деяких країнах папір ділять на класи: А (А+), В (В+) і С (С+).

Папір класу А найдорожчий. Його застосування не надто широке. Підходить для виготовлення представницької документації, кольорового друку і ксерокса на великій швидкості, кольорового друку лазером. Чорнила на ньому швидко сохнуть і добре вбираються. Завдяки значній білизні, вдається добре передати колір та контраст. А-папір відповідає високим вимогам стосовно жорсткості й вологості, при впливі високих температур і під тиском принтера не скручується. Добрий варіант для архівних документів, зберігання які передбачається протягом десятків років, а то й століть.

Папір класу В – універсальний матеріал, який користується неймовірним попитом. Йому характерні: середня ціна, бездоганна якість, підвищена непрозорість та білизна, оптимальна гладкість. Підходить для 2-стороннього й швидкісного друку, багатотиражного копіювання (кольорового і лазерного). Здатний зберігати архівну документацію до 100 років.

Папір класу С не менш популярний, ніж попередній, оскільки коштує недорого і відповідає основним вимогам масового застосування. До 70 % оргтехніки працює комплектованою саме ним. Основні споживачі: офіси, малі підприємства, навчальні, громадські, державні заклади. Зверніть увагу, що С-

папір не слід задіювати для струменевого, кольорового лазерного і 2-стороннього друку [65.]

Папір як волокнистий матеріал з капілярною структурою легко поглинає вологу з довкілля. Тому чим вища вологість повітря, тим вища вологість паперу.

Поміщений у воду папір не підлягає розчиненню, проте легко намокає і стає в рази менш міцним, порівняно з початковими показниками міцності. Крім того, намокання плюс подальше висушування призводить до втрати форми і нерівномірних зменшень (викривлення).

Крім взаємодії з водними середовищами, якість паперу визначають багато інших параметрів, зокрема, фізичні, хімічні, механічні та оптичні. Одні з них (щільність, фактура, білизна і прозорість) впливають на застосування й зовнішній вигляд, інші (міцність, стійкість до розтягування, зсідання при висиханні, викривлення, електризованість, присутність крейдованого покриття, пористість, запиленість та засміченість) – на експлуатаційні характеристики. Далі розглянемо частину цих параметрів детальніше [66].

Щільність – це маса паперового аркуша площею  $1 \text{ м}^2$ . Вимірюється в грамах. Залежить від призначення виробів. Так, наприклад, в офсетному друці найбільшу щільність мають візитки (близько  $200\text{-}250 \text{ г/м}^2$ ), плакати та календарі ( $135\text{-}200 \text{ г/м}^2$ ), найменшу – газетний папір ( $45\text{-}60 \text{ г/м}^2$ ). На загал, діапазон щільності в цій галузі становить  $60\text{-}300 \text{ г/м}^2$ .

Білизна – це здатність до світловідбиття. Визначається коефіцієнтом відбиття (відношення інтенсивності відбитого світла до падаючого), який може становити 60-98 %. Чим сильніший контраст між тоном паперу і надрукованими на ньому символами, зображеннями, тим краще картинка сприймається людиною [67].

Прозорість відображає проходження світлових променів крізь папір без розсіювання. Найчастіше цей параметр зараховують до вад паперу, оскільки при значній прозорості друк проглядається зі зворотного боку аркуша[14].

Глянцевість та матовість. Будь-який вид паперу може відбивати світло, що потрапляє на нього дифузно й дзеркально. Обсяг дзеркального відображення в загальному світловідбитті визначає глянцевість. Глянцевому паперу характерні відблиски, у матового ж вони не спостерігаються. Глянцевому властива підвищена насиченість фарб нанесеного друку, тому вони набагато краще підходять для створення різнокольорових ілюстрацій. Якщо ж необхідно наносити значну кількість дрібного тексту, краще для цього використовувати матовий папір, що запобіжить швидкому стомленню зору, провокованому на глянці високим контрастом і присутністю відблисків.

Крім того, що необхідно враховувати властивості матеріалу, важливо ще й задля запобігання непридатності приділяти увагу упакуванню, ретельному виконанню технологічних моментів, умов перевезення та зберігання. Особливо це стосується дорогих видів. Властивості паперу залежать від властивостей сировини [68].

## 2.2 Сировина для виготовлення паперу

Для виготовлення паперу та картону використовують целюлозу отриману з різних порід дерев і рослин, макулатуру, ганчір'я тощо.

Нещодавно почали використовувати штучні, синтетичні, мінеральні та інші волокна. Крім волокнистих речовин використовують наповнювачі, воду, клеї, барвники тощо [53].

### 2.2.1 Волокнисті речовини (целюлоза)

На сьогодні основною волокнистою сировиною є целюлоза сульфатна та сульфітна, макулатура, ганчір'я, волокна (синтетичні, штучні, мінеральні, вовняні) тощо.

Целюлозу варять із подрібненої рослинної сировини в казанах періодичної та безперервної дії.

Сульфатну целюлозу варять із подрібненої рослинної сировини у розчині, основними компонентами якого є їдкий натр ( $\text{NaOH}$ ) і сульфід натрію ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), за температури 160-180 °C і тиску 0,7-1,2 МПа. Отримана продукція має темний колір. З неї виробляють технічні види паперу та картону [69].

Сульфітну целюлозу варять із знесмоленої хвойної деревини в розчині, основними компонентами якого є водний розчин  $\text{SO}_2$  і бісульфіти кальцію, магнію тощо, за температури 130-145 °C і тиску 0,6-1,2 МПа. У процесі виробництва сульфітної целюлози більший вихід целюлози, а з відходів отримують етиловий спирт, кормові дріжджі та інші речовини.

Макулатура - це папір або картон, зіпсований в процесі виробництва, обрізки паперу, старі газети, часописи, книжки тощо. Це вторинна сировина. Вона є заміником свіжої целюлози. Використання макулатури у процесі виробництва паперу має велике значення. Затрати на папір, вироблений з макулатури, у 2-3 рази менші, ніж з целюлози. Менше забруднюється також довкілля, ніж під час виробництва паперу з рослинної сировини. Одна тонна макулатури економить 3,0-4,5 м<sup>3</sup> деревини або близько 15 дерев.

Ганчір'я також належить до вторинної сировини. Найкращий папір виробляють із лляного та конопляного ганчір'я [70].

Синтетичні та інші волокна використовують для виробництва спеціальних видів технічного паперу. Для отримання цих видів паперу використовують штучні, синтетичні, мінеральні (азбестові, базальтові) та інші волокна.

Волокнисті речовини можуть бути сухими або сирими. Із сирих речовин виробляють якісніший і дешевий папір, ніж із сухих. Проте використовувати сирі речовини можна лише тоді, коли паперова фабрика розташована в межах паперово-целюлозного комбінату.

### 2.2.2 Наповнювачі

У процесі виробництва більшості видів паперу до волокнистих речовин додають значну кількість мінеральних речовин, які називають наповнювачами.

Наповнювачі поліпшують властивість паперу - надають йому гладкості, м'якості, непрозорості, роблять його білим тощо. Більшість наповнювачів дешевші, ніж волокнисті речовини. Додавання наповнювачів до волокнистих речовин робить папір дешевим. Проте слід пам'ятати, що, поліпшуючи одні властивості паперу, наповнювачі погіршують інші, наприклад зменшують міцність. Для кожного виду паперу додається оптимальна кількість певного наповнювача. Найчастіше наповнювачами використовують каолін, тальк, крейду, сульфати барію та кальцію, діоксин титану, алюмосилікати тощо.

Каолін(глина білого кольору) – один з найважливіших наповнювачів паперу та картону [51].

Тальк (кисла сіль метакремнієвої кислоти( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )) надає паперу м'якості, безшумності, підвищує адсорбцію друкарських фарб тощо. Основним недоліком тальку є те, що папір пилиться.

Крейда (майже чистий карбонат кальцію ( $\text{CaCO}_3$ )) порівняно з каоліном і тальком біліша. Крейда надає паперу білизни, непрозорості, м'якості. Її використовують у процесі виробництва цигаркового паперу.

Синтетичний сірчаноокислий барій ( $\text{BaSO}_4$ ) поліпшує білизну паперу. Зменшує його прозорість і надає блиску.

Діоксид титану ( $\text{TiO}_2$ ) – дуже дорогий наповнювач, його вартість у 35-40 разів перевищує вартість каоліну. Його використовують під час виробництва дуже якісного непрозорого паперу [70].

Алюмосилікати отримують на основі рідинного скла та розчинних кальцієвих солей і солей алюмінію. Вони роблять папір білішим. Непрозорим та поліпшують друк. Тому їх часто використовують замість дорогих титанових та інших наповнювачів.

Наповнювачі додають до паперової маси у вигляді суспензій. Це суміш найдрібніших твердих частинок і рідини, у якій вони містяться у завислому стані.

### 2.2.3 Роль води у виготовленні паперу

Без води немає паперу. Для виробництва паперу використовують знесолену, без запаху та кольору воду. Особливі вимоги ставлять до води, яку використовують у процесі виробництва конденсаторного та інших видів технічного паперу.

На виробництво 1 тонни целюлозного паперу витрачають 150 м<sup>3</sup> води, а на 1 тонну конденсаторного – понад 1000 м<sup>3</sup>. У процесі виробництва 1 тонни паперу використовують більше води, ніж у процесі виробництва однієї тонни металу.

### 2.2.4 Клеї

Для проклеювання використовують каніфоль, парафіни, воски, тваринні клеї, крохмаль, казеїн, паліакриламід тощо. Найчастіше використовують каніфоль. Паперова промисловість використовує 20% виробленої каніфолі. Назва каніфолі походить від грецького міста Колофон в Малій Азії, де її вперше отримали. У даний час каніфоль виробляють із живиці хвойних дерев, найчастіше із сосни, відігнавши скипидар.

### 2.2.5 Барвники

Для надання паперу білизни або кольору до паперової маси додають невелику кількість синіх, фіолетових та інших барвників [71].



### 2.3 Підготовки паперової маси

Як вже було сказано, сучасні виробники паперу використовують в якості основного матеріалу деревину (хвойних дерев, тополі, берези, евкаліпта, каштана і т.д.). Сучасний технологічний процес абсолютно автоматизований.

З колод, які надходять у цех, спочатку знімають кору, робочий матеріал подрібнюють на дрібні волокна, з'єднують його з водною фазою, в якій відбувається набухання. Далі йде повторне вилучення залишків тріски. Внаслідок таких маніпуляцій виходить однорідна маса, яку розміщують у казанах для спільного варіння зі сильнодіючими кислотами. Кора і тріска обробляються аналогічним способом, тільки окремо від основної маси, трансформуючись у целюлозу. Після цього йде змішування двох отриманих середовищ і їх обробка (вже спільна) кислотами під час варіння, а також їх розведення зворотною водою і очищення в пісочницях, очисниках і вузлових [72].

Далі вступає в роботу головний учасник виробництва – агрегат, що створює безпосередньо папір. Він має великі розміри, складається з двох валів, між якими безперервно крутиться сітка з металу. На неї і поміщають отриману масу, що рівномірно розподіляється по всьому периметру. Зайва волога при цьому відходить крізь отвори сітки. Матеріал поступово рухається, переходячи в пресувальні вали, в яких і утворюється паперове полотно. Залишок води вилучається за допомогою барабанів-прасок. Готовий вигляд надається каландрами, які на завершення пресують матерію. Далі виконуються нарізка на аркуші потрібних розмірів та фасування [53].

Узагальнити процес виробництва паперу можна, виділивши такі основні етапи:

- підготовка сировини (подрібнення, змішування компонентів, наповнення, фарбування);
- вироблення полотна на папероробному обладнанні (сполучення з водою, очищення, відлив, пресування, сушіння, плюс первинна обробка);

- кінцева обробка (каландрування, нарізування);
- сортування та пакування [73].

### 2.3.1 Подрібнення волокнистих речовин

Подрібнення – один із найважливіших технологічних процесів у виробництві паперу. Від нього залежить якість паперу. Цей процес найбільш енергоємний. На подрібнення волокнистих речовин витрачається 60-70% загальної кількості енергії в процесі виготовлення паперу. У ході подрібнення волокна вкорочуються, розщепляються, розтираються та стискаються. Внаслідок подрібнення змінюються довжина та товщина волокон. Після подрібнення волокна стають еластичними, гнучкими та масними на дотик.

Волокнисті речовини подрібнюють на спеціальних машинах, винайдених ще у 17-19 ст., які постійно вдосконалюють. До таких машин належать рол (1670р), дисковий млин (1856р), конічний млин (1858р).

Рол використовують у процесі виготовлення тонких видів паперу, які потребують тривалого подрібнення волокон, а також під час подрібнення ганчір'я [74].

Конічні млини довгий час використовували для допоміжного подрібнення після розмелювання на ролах і лише в 30-х роках XX ст. після вдосконалення їх використовують як основні машини для подрібнення волокнистих речовин.

Дискові млини після реконструкції в 50-х роках XX ст.. встановлено на всіх папероробних підприємствах, порівняно з конічними млинами вони споживають на 20-25% менше енергії, мають велику продуктивність (до 650 т на добу), просту конструкцію.

Час подрібнення волокнистих речовин різний: у ролах - 0,5-24 год., а в млинах безперервної дії – секунди [75].

### 2.3.2 Проклеювання паперової маси

Рослинні волокна, з яких виробляють папір, мають здатність вбирати вологу. Щоб запобігти вбиранню води і деяких колоїдних розчинів, наприклад чорнила, та розтіканню їх по поверхні паперу, папір проклеюють. Проклеювання можна проводити двома способами.

За першим способом спеціальні речовини (клеї) вводять у паперову масу перед виготовленням паперу. Ці речовини розподіляються рівномірно по всій товщині паперу.

За другим способом клейкі речовини наносять на поверхню готового паперу. Клеї розподіляються в основному на поверхні паперу, а середина залишається непроклеєною. Другий спосіб економічно вигідніший, оскільки клею витрачається значно менше. Проте він потребує додаткового обладнання. У промисловості використовують обидва способи проклеювання [45,76].

### 2.3.3 Наповнення паперової маси

Багато видів паперу виробляють із використанням інертних наповнювачів. Наповнювачі погіршують проклеювання паперу; щоб запобігти цьому їх додають до паперової маси після клею.

### 2.3.4 Фарбування паперу

Для надання паперу певного забарвлення його фарбують. Фарбування проводять двома способами. За першим способом барвники наносять на поверхню готового паперу, а за другим – додають до паперової маси ( 90% усього виробленого паперу фарбують саме таким способом, оскільки він простіший, не потребує додаткового обладнання) [77].

## 2.4 Виготовлення паперу на плососіткових машинах

Папір виробляють на папероробних машинах. На сьогодні є кілька видів таких машин: плососіткові, круглосіткові (циліндрові, двосіткові, комбіновані тощо). Між собою вони різняться способом формування паперу. Найпоширенішими є плососіткові машини. На них виробляють майже всі види паперу і деякі види картону.

Плососіткові машини складаються із сіткової, пресової, сушильної та оздоблювальної частини.

На машині відбуваються безперервно та послідовно такі технологічні процеси: відливання паперової маси, формування паперу, його зневоднювання, пересування, висушування, охолодження, оздоблення та складання готової продукції.

Сіткова частина машини складається з довгої сітки та плоского стола. Плососіткові машини можуть мати 2-4 сіткових столи, які розміщені один над одним. Ці машини призначені для виробництва багат шарового міцного паперу.

Сітка є основною складовою частиною папероробної машини. На сітці формується паперове полотно із суспензії та відбувається зневоднювання його до 17-22%. Від добротності сітки залежить якість паперу та ефективність роботи машини. Тому сітка має бути міцною, достатньо густою та рівномірно пропускати воду. Номер сітки залежить від кількості ниток основи, які припадають на 1 см ширини сітки. Чим тоншим має бути папір, тим краще повинна бути подрібнена паперова маса і густішою має бути сітка.

Сітки виготовляють на ткацьких верстатах спеціальної конструкції з металевого дроту, де основою є дріт, виготовлений із бронзи, а поробком - дріт із латуні. Виготовляють сітки із синтетичних волокон. Сітки виготовлені із синтетичних волокон довговічніші, у 6-8 разів легші, а виготовлений папір якісніший. Проте їх використання потребує більших затрат енергії, ретельнішого підготовлення паперової маси тощо [78].

Ретельно підготовлену паперову масу у вигляді суспензії, подають до машинної ванни, а звідти після додаткового очищення певними порціями – на стіл машини.

Формують папір на сітковому столі, який є найважливішою складовою частиною машини. Сіткова частина машини має нескінченно рухому сітку, на яку безперервним рівномірним потоком подають паперову масу. На сітковому столі відбувається одночасно два важливих процеси: формування паперу з водної суспензії паперової маси та її зневоднювання. Якість паперу залежить як від умов подання суспензії на сітку, так і від умов зневоднювання суспензії на ній. Для рівномірного розподілу суспензії на всю ширину сітки використовують різного типу розподільвачі.

Швидкість подавання паперової маси на сітку впливає на витрату маси та якість паперу. Якість паперу залежить від рівномірного розподілу маси та розподілу волокон у поздовжньому та поперечному напрямках. Якщо швидкість потоку паперової маси ( $V_{п.м.}$ ) менша від швидкості руху сітки ( $V_{р.с.}$ ), то волокна орієнтуються переважно в поздовжньому напрямку. Міцність паперу в цьому напрямі буде більшою ніж, у поперечному. На практиці швидкості майже однакові. У процесі виробництва товстого паперу та картону швидкість руху сітки менша.

Зневоднювання паперової маси на сітці проводять фільтруванням. Швидкість зневоднювання впливає на якість паперу. Чим більша швидкість зневоднювання, тим гірша якість паперу [79].

Для поліпшення структури паперу в процесі зневоднювання на машині встановлено вирівнювач – легкий порожнистий валик, обтягнений сіткою, густішою ніж основна сітка.

Якщо на сітку вирівнювача нанести випуклий рисунок, то в разі тиску валика на ще несформоване паперове полотно випуклий рисунок розсуне волокна і відіб'ється на папері. Отримані рисунки називають водяними знаками. Їх добре видно на просвіт.

Пресують зневоднений папір у пресувальній частині машини, яка складається з двох – трьох пресів. Сирий папір, який має 18-22% вологи, спрямовують у пресову частину машини, де відбувається його подальше зневоднювання та ущільнення. У процесі пресування зменшується пористість паперу та поліпшується його фізико-механічні властивості [80].

Висушують папір у сушильній частині машини. Де відбувається остаточне зневоднювання паперу та доведення встановленої стандартами вологості для кожного виду паперу. У процесі висушування крім кінцевого зневоднювання закінчується проклеювання паперу за рахунок речовин, які додавали до паперової маси, і папір набуває вологостійкості. Тому температура висушування істотно впливає на властивості паперу.

Висушування проводять контактним і конвенційним способами. У процесі контактного висушування теплота від нагрітої поверхні сушильних циліндрів безпосередньо передається вологому паперу. Температура сушильних циліндрів, у середину яких подають гарячу пару, залежить від виду паперу та не перевищує 180 °С. Наприклад, для висушування конденсаторного паперу вона становить 60-70 °С.

У разі конвекційного способу висушування папір висушують нагрітим повітрям.

Процеси зневоднювання, пресування та висушування доповнюють один одного. Зневоднювати папір висушуванням дорожче в 10-12 разів, ніж пресуванням, і в 60-70 разів дорожче ніж зневоднюванням на сітці [35].

У кінці папероробної машини розташовані спеціальні пристрої, на яких оздоблюють папір для поліпшення його властивостей.

Оздоблення паперу складається з ряду операцій, основними з яких є: проклеювання, крепування, крейсування, каландрування тощо.

Проклеюють папір для збільшення міцності, надання гладкості, водонепроникності тощо. Поверхнєве проклеювання найчастіше проводять за допомогою пресів. У процесі проклеювання використовують різні види крохмалю, казеїн, полівініловий спирт, латекси тощо. До цих речовин додають

добавки для надання паперу спеціальних властивостей. Преси складаються з двох валків, які можуть бути розташовані вертикально, горизонтально або під кутом один до одного. Швидкість руху валків досягає 13,3 м/с. На поверхню паперу наносять 1-10 г/м<sup>2</sup> клею. Після проклеювання папір просушують.

Крепують папір для надання йому шорсткості, м'якості та об'ємності, що дуже важливо для санітарно - гігієнічного, пакувального та деяких інших видів паперу.

Крепування - це надання поверхні паперу дрібних поперечних складок.

Цю операцію проводять на папероробних або спеціальних машинах.

Крейдування - це нанесення на поверхню паперу тонкого покриття. Крейдування паперу проводять для надання йому білизни, гладкості та інших властивостей. Цей процес відбувається на папероробних або спеціальних машинах. До складу покриття входять каолін, діоксин титану та зв'язувальна речовина (крохмаль, полівініловий спирт тощо). Після нанесення покриття папір висують.

Каландрування проводять для вирівнювання товщини паперу за всією шириною, а також підвищення його щільності та гладкості. Каландри складаються з великої кількості ретельно відполірованих валів, виготовлених з чавуну. Вали розміщені у вертикальній площині один над одним [37,41].

Кінцевою операцією технологічного процесу виробництва паперу є його змотування в рулони або розрізування на листи певного розміру. Після цього папір маркують та пакують.

Виробництво паперу практично безвідходне, оскільки нестандартну продукцію (як мокру, так і суху) переробляють на папір. Воду, яку вилучають з паперової маси, використовують знову для її приготування і лише ту, яка не містить волокон і очищена від шкідливих речовин, випускають в очисні споруди.

## 2.5 Вплив паперово-целюлозної галузі промисловості на екологічний стан довкілля

Целюлозно-паперова промисловість є однією із найбільш водоемних галузей народного господарства. Тому найбільший вплив підприємства целюлозно-паперової промисловості здійснюють на стан поверхневих вод.

Щорічне споживання свіжої води в галузі складає біля 2,1 – 2,0 млрд.м<sup>3</sup> (біля 4.5 – 4.7% загального водокористування) при невисокій її економії (до 69%). Це зумовлено тим, що в ряді технологічних процесів необхідним є використання свіжої води. Для підприємств целюлозно-паперової промисловості стічних вод має першочергове значення. Головним джерелом утворення забруднених стічних вод є виробництво целюлози, яке базується на сульфатному та сульфітному способах виварювання деревини та відбілюванні напівфабрикату з використанням хролопродуктів.

Забруднені стічні води підприємств галузі характеризуються наявністю в них таких шкідливих речовин, як сульфати, хлориди, нафтопродукти, феноли, формальдигіди, метанол, фурфурол, диметилсульфід, диметилдисульфід. Основна причина негативного впливу на навколишнє середовище підприємств галузі – використання старих технологій та обладнання [16,23].

З вище згаданого видно, що промисловість негативно впливає на екологічний стан навколишнього середовища, і це вимагає змінити ставлення до проблеми забруднення об'єктів довкілля. Зосередження промислових підприємств на невеликих площах призводить до деградації природних екосистем, аж до утворення зон індустріальних пустель. Це, насамперед, стосується великих промислових центрів [82].

Шкідливих речовин достатньо багато, тому потрібно зменшити їх кількість, а саме:

завислі речовини- 1200 мг/л

загальна мінералізація- 2800 мг/л



азот амонійний- 24мг/л

БСК- 1200 мг/л

продуктивність- 400000

Визначаємо розрахункови витрати побутових і стічних вод, м<sup>3</sup>/добу:

$$Q_{np}^{np} = \frac{П * q_{np}}{N_d}, \quad (2.1)$$

$$Q_{x/6}^{np} = \frac{П * q_{x/6}}{N_d}, \quad (2.2)$$

де  $Q_{np}^{np}$  – розрахункова витрата промислових стічних вод підприємства, м<sup>3</sup>/добу;

$Q_{x/6}^{np}$  – розрахункова витрата господарсько-побутових стічних вод підприємства, м<sup>3</sup>/добу;

$П$  - продуктивність підприємства, од. продукції/рік (400 тис);

$q_{np}$  – питома норма витрати промислових стічних вод підприємства, що підлягають очищенню, м<sup>3</sup>/од. продукції (0.19м<sup>3</sup>/добу);

$q_{x/6}$  – питома норма витрати господарсько-побутових стічних вод підприємства, м<sup>3</sup>/од. продукції (0.6м<sup>3</sup>/добу)

$N_d$  – кількість робочих днів у році (250 або 365).

З врахуванням цих значень формули (2.1), (2.2) набувають вигляду:

$$Q_{np}^{np} = \frac{400000 * 0,19}{250} = 304 \text{ м}^3/\text{добу};$$

$$Q_{x/6}^{np} = \frac{400000 * 0,6}{250} = 960 \text{ м}^3/\text{добу}.$$

Скидання виробничих і господарсько-побутових стічних вод підприємства у водний об'єкт або в систему комунальної каналізації може здійснюватися як по єдиному колектору (рис. 2.1), так і незалежно друг від

друга по різних колекторах. Необхідність установки локальних очисних споруд (ЛОС) визначається розрахунковим шляхом [83].

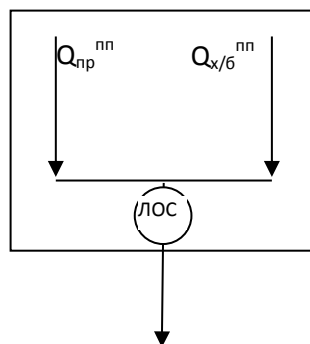


Рисунок 2.1 – Основні схеми водовідведення стічних вод із промислових підприємств

Концентрація кожного забруднюючої речовини в суміші виробничих і господарсько-побутових стічних вод підприємства,  $\text{г/м}^3$ , визначається за формулою:

$$C_{см}^i = \frac{C_{пр}^i \cdot Q_{пр}^{ггг} + C_{г/б}^i \cdot Q_{г/б}^{ггг}}{Q_{пр}^{ггг} + Q_{г/б}^{ггг}} \quad \text{г/м}^3,$$

де  $C_{г/б}^i$  – концентрація забруднюючої речовини в господарсько-побутових стічних водах,  $\text{г/м}^3$ .

Тоді концентрація завислих речовин, фосфатів, озоту амонію, БСК, ХСК розраховується згідно наступних формул:

$$C_{см}^{зав.реч} = \frac{1200 \cdot 304 + 200 \cdot 960}{304 + 960} = 440.5 \quad \text{г/м}^3;$$

$$C_{см}^{аз.ом} = \frac{24 \cdot 304 + 20 \cdot 960}{304 + 960} = 21 \quad \text{г/м}^3;$$

$$C_{cm}^{фосфати} \frac{0 \cdot 304 + 15 \cdot 960}{304 + 960} = 11.4 \quad \text{г/м}^3;$$

$$C_{cm}^{БСК} \frac{1200 \cdot 304 + 150 \cdot 960}{304 + 960} = 300 \quad \text{г/м}^3;$$

$$C_{cm}^{ХСК} = \frac{0 \cdot 304 + 280 \cdot 960}{304 + 960} = 197 \quad \text{г/м}^3.$$

## 2.6 Доцільність використання відходів сільського господарства як альтернативу деревині під час виготовлення паперу

Ліси мають величезний вплив на клімат і стан ґрунтів. Влітку під час дощів і злив дерева затримують вологу на листі і гілках; восени — в опалому листі, мохах і кореневищах. Повертають дерева вологу поступово шляхом випаровування її назад в атмосферу, де утворюються хмари, які знову перетворюються в опади у вигляді дощу. Взимку ліси акумулюють сніг і не дають йому змоги швидко танути до настання весни. Без лісів вода талого снігу і дощів швидко стікає в русла струмків і річок, розмиваючи при цьому ґрунт, утворюючи яри, а також спричиняє затоплення нижче за течією. Волога, надходячи до річок, майже не випаровується назад у повітря, внаслідок цього часто починаються засухи.

Масове вирубування дерев може спричинити раптові зміни температури (холодніше взимку, тепліше влітку), знесення родючого шару ґрунту, зсуви, зливи. Також внаслідок такого процесу, на місці вирубаних лісів утворюються пустелі.

Щорічно вирубується лише для виготовлення паперу більше 250 млн тонн дерев, і це при тому, що у вільному доступі сільських відходів, з яких також можна виготовляти папір, знаходиться близько 5 млн т.

За різними даними, для виробництва 1 т. паперу витрачається близько 4 т деревини. А для виготовлення однієї тонни паперу з соломи, необхідно лише півтори тонни сировини.

Розрахуємо скільки тонн паперу можливо виробити з соломи, яка щорічно знаходиться у вільному доступі (формула 2.3).

$$Q = \frac{p}{m}, \quad (2.3)$$

де  $Q$  – обсяг вироблено паперу, т;

$p$  – обсяг соломи, який знаходиться у вільному доступі, т;

$m$  – кількість тонн соломи, необхідної для виготовлення 1 т паперу.

Підставляючи наведені значення, формула набуває вигляду:

$$Q = \frac{p}{m} = \frac{5000000}{1,5} = 3\,333\,333,3.$$

Бачимо, що з 5 млн тонн соломи можна отримати близько 3 млн тонн паперу.

А тепер розрахуємо скільки дерев ми б витратили при цьому.

Встановлено, якщо для 1 тонни паперу необхідно 4 т деревини, то для 3 млн т паперу необхідно вирубати 12 млн.тон деревини.

Україна має дуже вигідне географічне положення для вирощування зернових культур (пшениця, овес, ячмінь тощо), з яких, в результаті, виходить просто величезна кількість соломи. Майже 60% території України використовується в аграрній промисловості, і кожна з областей країни виробляє значну кількість сільськогосподарських відходів.

Для більшої наочності, подивимося на цифри. Наприклад, у 2011 році Україна було вироблено 85,9 млн.тонн рослинних залишків (у вологому стані), з них:

- стебла кукурудзи і качани - 34 млн.тонн;
- солома зернових культур - 32 млн.тонн;
- стебла соняшнику - 17 млн.тонн.

Якщо зауважити, що більше 20% світової заготівлі деревини припадає на паперове виробництво, то використовуючи альтернативні джерела для виготовлення папіру та картону можна скороти відсоток вирубки лісів і, тим самим, зменшити площ вирубки лісів (табл. 2.1.)

Таблиця 2.1 – Динаміка вирубки та відтворення лісів в Україні

Роки	2012 р.	2013 р.	2015 р.
Площа вирубок, тис.га	417,0	415,4	399,3
Площа вирубок після застосування альтернативних джерел для виготовлення паперу, тис.га	333,6	332,32	319,44
Площа відтворення, тис.га	78,1	67,7	60,7

Для оцінки динаміки вирубки лісів в Україні і можливості її зменшення визначимо індикатор охорони лісного господарства ( $I_{ox}$ ).

Необхідність в розробці індикаторів полягає в створенні надійної основи для процесу прийняття рішення на всіх рівнях і сприяння полегшенню саморегуляції стійкості комплексних екологічних систем і систем розвитку [96].

Визначимо індикатор охорони лісного господарства  $I_{ox}$  як відношення інтенсивності використання відновлювальних ресурсів деревини до інтенсивності відновлення:

$$I_{ox} = \frac{\Pi_p}{\Pi_v}, \quad (2.4)$$

де  $\Pi_p$  – площа вирубок, тис га;

$\Pi_{\text{в}}$  – площа відтворення, тис га.

А індикатор охорони лісного господарства після скорочення вирубки лісів завдяки впровадженню технології виготовлення паперу з відходів сільського господарства  $I_{\text{ох}}^1$  наступним чином:

$$I_{\text{ох}}^1 = \frac{\Pi_{p1}}{\Pi_{\text{в}}}, \quad (2.5)$$

де  $\Pi_p^1$  – площа вирубок після впровадження технології виготовлення паперу з відходів сільського господарства, тис га;

$\Pi_{\text{в}}$  – площа відтворення, тис га.

Розрахуємо індикатор охорони лісного господарства за 2012, 2013, 2015рр до та після впровадження технології виробництва паперу з альтернативної сировини, підставивши дані у формулу (2.4) та (2.5).

До впровадження альтернативних джерел.

Для 2012 року:

$$I_{\text{ох}} = \frac{\Pi_p}{\Pi_{\text{в}}} = \frac{417,0}{78,1} = 5,4 .$$

Для 2013 року:

$$I_{\text{ох}} = \frac{\Pi_p}{\Pi_{\text{в}}} = \frac{415,4}{67,7} = 6,1 .$$

Для 2015 року:

$$I_{\text{ох}} = \frac{\Pi_p}{\Pi_{\text{в}}} = \frac{399,3}{60,7} = 6,6 .$$

Після впровадження технології виготовлення паперу з альтернативних джерел.

Для 2012 року:

$$I_{ox}^1 = \frac{\Pi_{p1}}{\Pi_B} = \frac{333,6}{78,1} = 4,27.$$

Для 2013 року:

$$I_{ox}^1 = \frac{\Pi_{p1}}{\Pi_B} = \frac{332,32}{67,7} = 4,9.$$

Для 2015 року:

$$I_{ox}^1 = \frac{\Pi_{p1}}{\Pi_B} = \frac{319,44}{60,7} = 5,26.$$

З результатів розрахунків можна зробити висновок про зростання індикатор охорони лісного господарства, що свідчить про те, що не зважаючи на поступове зменшення вирубки лісів в Україні, спостерігається ще більше зменшення їх відтворення. Другий висновок такий: впровадження технології виготовлення паперу з альтернативних джерел призводить до значного зменшення індикатор охорони лісного господарства, але він також має тенденцію до зростання. Тому необхідно керувати системою охорони лісного господарства при досягненні індикатором значення  $I_{ox}^1 \leq 1$ , що можна досягти за рахунок збільшення відтворення лісів, або завдяки зменшення їх вирубки при впровадженні альтернативних джерел не тільки при виготовленні паперу, але і в інших технологіях при використанні альтернативних джерел енергії і матеріалів без використання деревени.

Зазначимо, що лісорослинні умови в Україні вкрай неоднорідні, тому ліси поширені територією держави нерівномірно. Лісистість варіює від 3,7% в Запорізькій до 51,4% в Закарпатській областях [93].

Ліси зростають у трьох природних зонах (Полісся, Лісостеп, Степ), в Карпатах та гірських районах Криму, які мають різкі відмінності щодо лісорослинних умов (рис. 2.2).

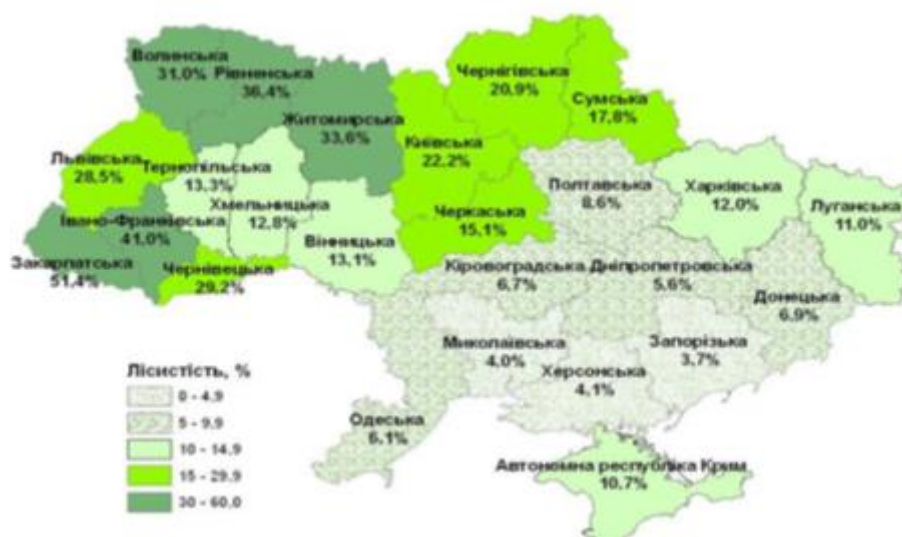


Рисунок 2.2 – Характеристика відсотків лісистості України по областях

Лісистість у різних природних зонах має значні відмінності й не досягає оптимального рівня, за якого ліси найпозитивніше впливають на клімат, ґрунти, водні ресурси, протидіють ерозійним процесам, а також забезпечують одержання більшої кількості деревини (рис. 2.3). Для оцінки можливості отримання деревини в різних регіонах України розрахуємо індекс лісистості, який визначається відношенням показника фактичної лісистості до значення фактичної лісистості.

$$I_{\text{л}} = \frac{I_{\text{ф.л}}}{I_{\text{опт}}}, \quad (2.12)$$

За даними рис. 2.3 розрахуємо цей індекс для різних регіонів і для України в цілому.



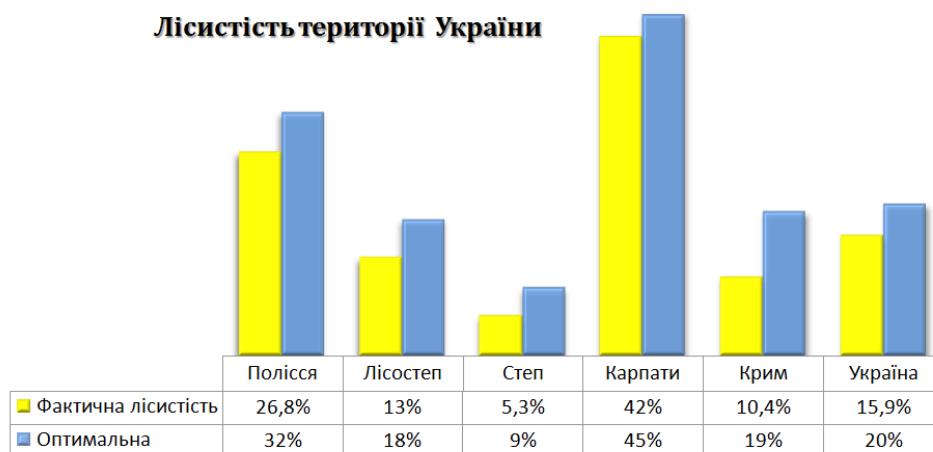


Рисунок 2.3 – Характеристика фактичної та оптимальної лісистості

Для полісся індекс лісистості дорівнює:

$$I_{\text{л}} = \frac{I_{\text{ф.л}}}{I_{\text{опт}}} = \frac{26,8}{32} = 0,8375 .$$

Для лісостепу:

$$I_{\text{л}} = \frac{I_{\text{ф.л}}}{I_{\text{опт}}} = \frac{13}{18} = 0,722 .$$

Для степу:

$$I_{\text{л}} = \frac{I_{\text{ф.л}}}{I_{\text{опт}}} = \frac{5,3}{9} = 0,588 .$$

Для Карпат:

$$I_{\text{л}} = \frac{I_{\text{ф.л}}}{I_{\text{опт}}} = \frac{42}{45} = 0,933 .$$

Для України в цілому:

$$I_{\text{л}} = \frac{I_{\text{ф.л}}}{I_{\text{опт}}} = \frac{15,9}{20} = 0,795 .$$

Для відновлювання лісових ресурсів необхідно, щоб індекс лісистості був більше одиниці. З розрахунків можна зробити висновок, що в таких регіонах, як полісся та Карпати можна вирубувати деревину, оскільки індекс лісистості за розрахунками близький до 1, в інших регіонах вирубувати так багато дерев не бажано, оскільки це призведе до негативних наслідків.

## Висновки до розділу 2

Проблема збереження лісу та його багатств стоїть в ряду найважливіших екологічних завдань для всіх країн, адже целюлозо-паперова промисловість лише набирає обороти, і щороку збільшує обсяги своєї продукції.

За останні 20 років світове споживання паперу збільшилося з 92 до 208 мільйонів тонн на рік. Для виготовлення одного аркуша паперу формату А4 потрібно від 13 до 21 грама якісної деревини. Тільки для виробництва паперу щорічно вирубується більше 125 мільйонів дерев. Тому необхідно переходити на альтернативні способи виробництва паперу, а саме, замість деревини використовувати відходи рослинної сировини.

### **3 ТЕХНОЛОГІЯ ВИКОРИСТАННЯ НЕДЕРЕВНОЇ СИРОВИНИ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ПАПЕРУ**

#### **3.1 Процес отримання технічної целюлози**

При переробці круп'яних і злакових культур утворюються два типи відходів, з яких можна отримати целюлозу - солома і лушпиння. Тому в якості об'єктів спостереження обрано такі види недеревної рослинної сировини: солома і лушпиння рису; солома вівса; солома і лушпиння гречки.

Рисова солома і лушпиння характеризуються підвищеним вмістом мінеральних речовин, які в основному складаються з діоксиду кремнію (до 85%). Солома рису містить більше целюлози і речовин, розчинних в органічних розчинниках, але менше лігніну, мінеральних і водорозчинних речовин, ніж лушпиння [87-90]. Солома і лушпиння гречки містить значну кількість речовин, розчинних у гарячій воді (барвники, пігменти) і лігніну, але менше целюлози. Солома вівса характеризується високим вмістом целюлози, малою кількістю лігніну, екстрактивних і мінеральних речовин [84].

В даний час технологія хімічної переробки однорічних рослин передбачає отримання одного або в кращому випадку двох продуктів, при цьому нехтуючи іншими компонентами сировини. Однак із недеревної рослинної сировини можна отримати продукти органічної (жири, віск, барвники, пігменти, волокнистий напівфабрикат) і неорганічної (діоксид кремнію) природи. Тому, для переробки недеревної рослинної сировини доцільний постадійний витяг компонентів (рис. 3.1).

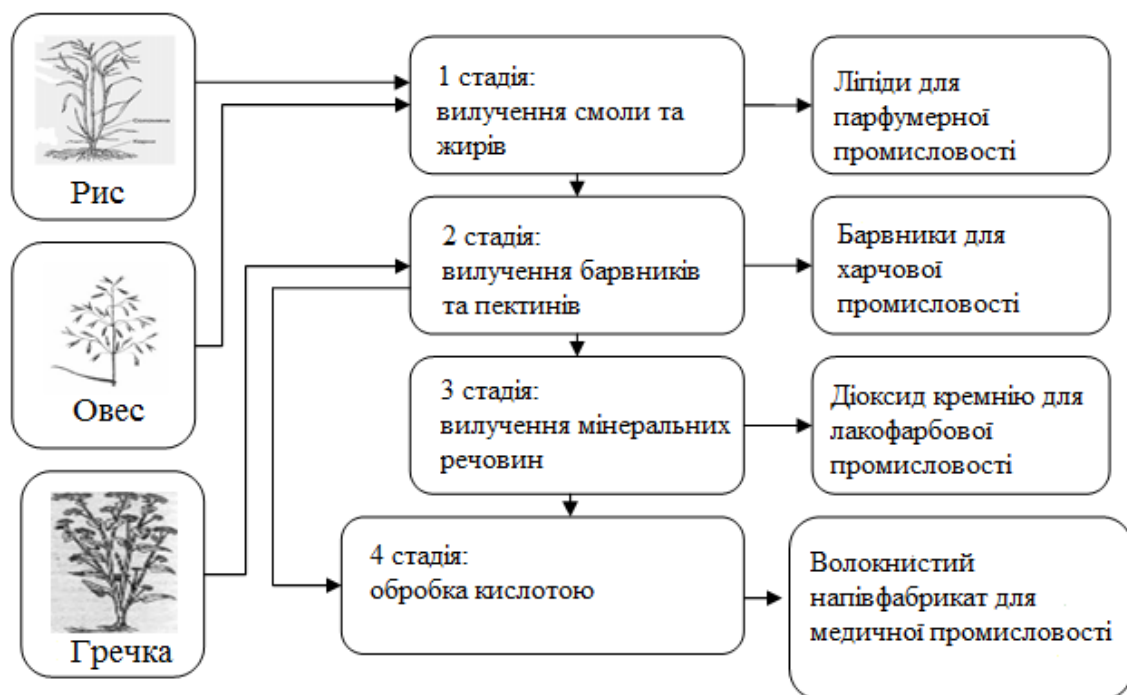


Рисунок 3.1 – Схема послідовного вилучення компонентів із недеревної рослинної сировини

Відмінними рисами соломи злакових є наявність жировоскового шару, який розміщується на поверхнях стебел соломини, а також виконує захисну функцію. Жири й віск (ліпіди) отримують з соломи злакових культур на I стадії за допомогою екстракції суміші органічних розчинників (етиловий спирт, ацетон) [13-14].

На II стадії вилучають водорозчинні речовини:

- з соломи рису та вівса - гарячою водною екстракцією солянокислим розчином (0,3%). Водорозчинна фракція соломи злакових культур включає в себе пектини, крохмаль, таніни.

- з соломи і лущиння гречки - лужною екстракцією (1 н. NaOH). З відпрацьованого розчину можливе отримання барвників і пігментів.

Мінеральні речовини вилучають шляхом лужної обробки соломи і лущиння рису на III стадії. Лужний водний екстракт направляється на виділення аморфного  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Попередня обробка сировини призводить до набухання і розпушення клітинних стінок і міжклітинної речовини, що дозволяє знизити витрату виручених реагентів при подальшій делігніфікації. До того ж виділення супутніх компонентів з однорічних рослин дозволяє не тільки отримати корисні продукти, а й збагатити сировину целюлозою за рахунок зниження вмісту лігніну, мінеральних і екстрактивних речовин.

Після виділення компонентів неволокнистих характеру, основну цінність представляє лігновуглеводний комплекс, з якого отримують волокнистий напівфабрикат [85].

### 3.2 Характеристика соломи, як метеріалу для виготовлення паперу

Враховуючи потенціал ринку, а також залежність його гравців від імпортерів продукції і сировинних напівфабрикатів, одним із напрямків розвитку картонно-паперової галузі України є створення підприємств по виробництву сировини (целюлози, механічної маси) із соломи однорічних рослин (пшениця, жито, рапс) [93].

Вільний ресурс соломи, який можна використовувати в картонно-паперовій промисловості, оцінюється в 5 млн т. При питомій витраті 2,5-2,7 т соломи на 1 т целюлози потреба одного целюлозного заводу річною потужністю 60 000 т складе близько 160 000 т соломи, яка теоретично утворюється на 55 000 га посівної площі, кількість таких підприємств буде визначатися потребою ринку і динамікою розвитку галузі. У довгостроковій перспективі для реалізації таких проектів буде потрібно близько \$ 2 млрд інвестицій[95]. При цьому першочергову увагу передбачається звернути на створення виробничих потужностей з випуску імпортозамінної продукції [86].

Технологічні можливості переробки соломи як сировини для картонно-паперової промисловості дозволяють організувати виробництво двох основних первинних напівфабрикатів – целюлози і хіміко-термомеханічної маси (ХТММ). Отримана з соломи целюлоза використовується в основному для

виробництва газетного та харчового паперу, що не містить або зі зниженим вмістом деревного волокна, а також для поліпшення фізико-механічних властивостей різних видів паперу. Механічно отримані волокна (ХТММ) широко застосовуються у виробництві різних видів технічного паперу і складових гофрокартону: флютингу (паперу для гофрування) і лайнера (плоских шарів гофрокартону) [29].

Потенціал ринку для використання соломи та виробництва картонно-паперової продукції (за даними за 2011 рік) наведено на рис 3.2.

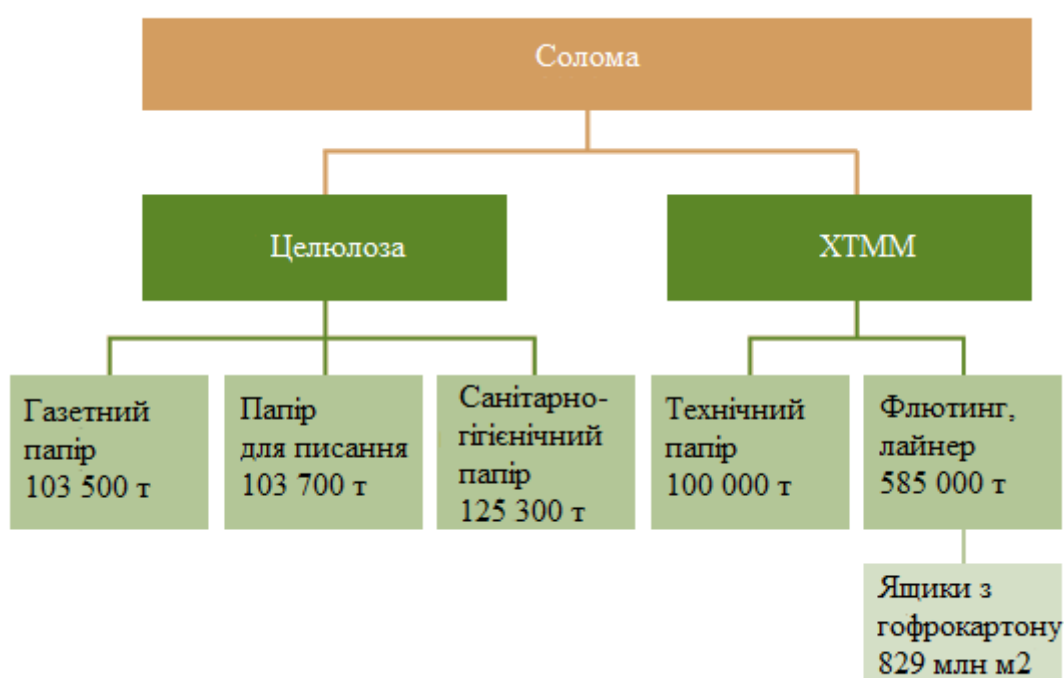


Рисунок 3.2 – Потенціал використання соломи в якості сировини для виробництва картонно-паперової продукції, т в рік

Виробництво целюлози і ХТММ з соломи має свою специфіку. Целюлоза є більш дорогим матеріалом, процес її виробництва складніший технологічно в порівнянні з процесом виробництва ХТММ. Отримання целюлози вимагає великих капіталовкладень, включає в себе більшу кількість технологічних операцій, потребує більш досконале обладнання для регенерації і очищення відходів, яке робить процес екологічно безпечним, а також додатково дозволяє виробляти енергію [87].

### 3.3 Властивості целюлози, отриманої із соломи, як сировини для виготовлення паперу

Традиційною сировиною для отримання целюлози як первинного напівфабрикату для виготовлення паперу та картону вважається деревина. Сьогодні в світі виробляється понад 185 млн т целюлози в рік, в тому числі з соломи близько 16 млн т, при цьому обсяги виробництва щорічно зростають. Так, влітку 2012 року компанія Кімберлі Clark, світовий лідер з виробництва паперової продукції санітарно-гігієнічного призначення, заявила про плани заміни 50% використовуваної деревини на альтернативні джерела волокна до 2025 року [91].

Якість одержуваного з соломи напівфабрикату і, відповідно, паперу залежить від технології переробки. Існують типові риси, властиві для целюлози, виготовленої з соломи. Так, основними позитивними властивостями є гладкість, міцність на розрив і здатність до формування [88]. Серед негативних властивостей - висока щільність, жорсткість, низька пористість і погана віддача вологи в процесі виготовлення. Основні типи паперу та можливий відсоток заміни при їх виготовленні целюлози з деревини на отриману з соломи наведені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Типи паперу і можливий процент заміни целюлози із деревини.

Тип паперу	Основні вимоги до паперу	% використання целюлози із соломи	Коментарі
Газетний	Білизна Непрозорість Міцність на розривах Жорсткість	65	У випадку недоступності макулатури механічні волокна плюс целюлоза із соломи будуть реалістичним варіантом

Продовження таблиці 3.1

Тип паперу	Основні вимоги до паперу	% використання целюлози із соломи	Коментарі
Для писання та друку	Гладкість Білизна Непрозорість Міцність на розривах Товщина Поглинання	75	Для поліпшення характеристик міцності властивостей офсетного паперу може знадобитися додаткова кількість наповнювача, що призведе до зниження концентрації целюлози з соломи
Санітарно-гігієнічного призначення	М'якість Стійкість до вологопоглинання Міцність у вологому стані	65	До 10-15% в папері високої якості
Картон коробковий багатошаровий	Гладкість Товщина/щільність Механічна міцність Жорсткість	85	Переважно в верхніх і нижніх шарах для додання білизни та гладкості
Тарний картон, включаючи папір для гофрування	Товщина/щільність Механічна міцність Жорсткість	40	Переважно в складі верхніх шарів в папері для гофрування до 50-100% залежно від властивостей

Найбільший відсоток заміни деревної целюлози на целюлозу з соломи (до 50-75%) можливий при виробництві газетного паперу, а також паперу для письма. Очевидно, що реальний відсоток заміни для кожного типу продукту буде визначатися на підставі техніко-економічного обґрунтування і виробничих випробувань [75,89].

Безумовно, важливою характеристикою, що впливає на використання соломи в картонно-паперовій промисловості України, є ціна. Виробництво



целюлози з соломи обходиться дешевше, ніж з деревини, проте дорожче, ніж з макулатури. Оскільки в Україні має місце дефіцит як деревини, так і макулатури (150 000 т макулатури було імпортовано в 2011-му), солома може розглядатися як альтернативна сировина для картонно-паперової промисловості. Згідно з оцінкою експертів, довгострокові ціни на сировину для картонно-паперової промисловості (виключаючи витрати на транспортування - близько 10%) виглядають таким чином (табл.3.2).

Таблиця 3.2 – Індикативні ринкові ціни, \$ / т

Тип сировини	Ціна
Білена целюлоза м'яких порід	800
Білена целюлоза твердих порід	700
Білена ХТММ	600
Білена целюлоза із соломи	500
Макулатура:	
біла, обрізки	350 - 400
газетна	70 - 100
використана картонна тара	100 - 200

### 3.4 Технологія виготовлення паперу з соломи

Технологія використання соломи - складний процес. Спочатку в короб засипають соломку, але відразу використовувати соломку не можна, довгі стебла зашкодять обробці. Тому виділяють декілька етапів підготовки соломи [89].

#### 1. Початковий етап.

Спочатку необхідно подрібнити матеріал. Застосовується спеціальний пристрій, який являє собою обертовий барабан (рис. 3.3). Соломку подають в трубу, куди його засмоктує. Після обробки солома стає придатною для подальшої переробки. 1300 кілограмів будуть перероблені в 1 тону паперу. Вантаження відбувається приблизно через кожні 15 або 20 хвилин. Подрібнену

солому буде необхідно передати в варильний цех, де будуть виконуватися подальші стадії процесу.



Рисунок 3.3 – Обертовий барабан для подрібнення соломи

## 2. Варильна обробка.

Подрібнений матеріал передається в чани, де міститься луг - їдкий натр. Щоб приготувати якісний папір, необхідно соломі добре просочити зазначеним розчином. Це виконується за допомогою виварювання в ньому. Істотну роль грає здатність легко вбирати і віддавати вологу. Це виключає використання потужних пресів і інтенсивний варильний процес.

Оброблений матеріал зливається через отвори, які підготовлені поруч із кінцем варильного шланга. Солома на цьому етапі насичена вологою і лугом до ступеня 20 - 25 відсотків [89].

Вона подається в наступну варильну камеру. При цьому обробка відбувається за допомогою розпеченої пари температурою в сто градусів.

За наповненням бака стежить оператор. Для цієї мети є отвори в оболонці бака, а також тут встановлені різні датчики, які дозволяють оператору оперативно реагувати на ступінь завантаження вручений камери. У нижній

частині є особливий розвантажувальний шланг. Через нього готова маса вивантажується з ємності (рис. 3.4).



1 – бункер для сировини; 2 – шнек для подачі; 3 – пристрій дозування;  
4 – змішувач; 5 – гранулятор; 6 – пристрій для охолодження та дозування  
Рисунок 3.4 – Процес варильної обробки попередньо обробленої соломи

### 3. Промивання.

Маса обробленої соломи надходить в Гідророзбивачі. Там маса насичується рідиною до концентрації в три відсотки. Також всередині гідророзбивача здійснюється промивка матеріалу і підготовка його до подальших стадій обробки [94].

Промитий і розбавлений розчин за допомогою насосів подається в буферний басейн, який розглядають як проміжну ємність. Він обладнаний таким чином, щоб маса постійно перемішувалася і відбувалося запобігання можливому ущільненню верхнього шару розчину [89].

Для цього в центрі басейну є підвищення, а власне перемішування здійснюється за допомогою спеціальних вентиляторів (рис. 3.5).



Рисунок 3.5 – Гідророзбивач для перемішування

#### 4. Останній етап підготовки.

Наступний етап полягає в перемелюванні матеріалу. Пристрій, на який подається суміш називається млином первинного помолу (рис. 3.6). Всередині матеріал додатково разволокується і подрібнюється.

На цьому етапі попередня обробка закінчується і суміш, після висушування, відправляється безпосередньо в паперовий цех. Там її змішують з невеликою часткою макулатури та вже безпосередньо використовують у процесі виготовлення паперу.



Рисунок 3.6 – Млин первинного помолу

#### 5. Виготовлення паперу.

Після заключного подрібнення і розведення водою розчин відправляється на стіл папероробної машини, де знаходяться вібруючі сітки. Там за допомогою вакуумних ящиків висмоктується надмірна волога і відбувається нарізка ще вологих аркушів до потрібного розміру. Преси доводять суміш до п'ятдесятивідсотковою стану, після сушильні машини виробляють остаточне просушування паперу. Вологість аркушів паперу не перевищує десяти відсотків [89].

#### Висновки до розділу 3

Враховуючи потенціал ринку, а також залежність його гравців від імпортерів продукції і сировинних напівфабрикатів, одним із напрямків розвитку картонно-паперової галузі України є створення підприємств по

виробництву сировини (целюлози, механічної маси) із соломи однорічних рослин (пшениця, жито, рис, гречка).

Технологічні можливості переробки соломи як сировини для картонно-паперової промисловості дозволяють організувати виробництво двох основних первинних напівфабрикатів – целюлози і хіміко-термомеханічної маси (ХТММ). Отримана з соломи целюлоза використовується в основному для виробництва газетного та харчового паперу, що не містить або зі зниженим вмістом деревного волокна, а також для поліпшення фізико-механічних властивостей різних видів паперу.

## 4 АНАЛІЗ СТАРТАП ПРОЕКТУ

Важливою частиною наукової розробки є практична імплементація – впровадження технології або виробництво продукції. Для комерціалізації проекту необхідно провести маркетингову оцінку продукту – SWOT-аналіз, порівняння з існуючою продукцією (технологією) та прогноз конкурентоспроможності.

В таблицях 4.1 – 4.8 ми проаналізуємо стартап проект за різними факторами та показниками.

Таблиця 4.1 – Опис стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Додавання відходів сільського господарства для виготовлення паперу.	Виробництво більш екологічного паперу	Виготовляючи папер з рослинної сировини, ми зберігаємо ліс від вирубки
	2. Раціональне використання відходів с/г.	Покращення стану ґрунту, а також економічного становища аграрів.

### Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

Таблиця 4.2 – Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

№ п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1.	Кількість головних гравців, од	5
2.	Загальний обсяг пародаж, грн/ум.од	1497,1 млн грн.
3.	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Спадає

Продовження таблиці 4.2

№ п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
4.	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Патент, ліцензія, сертифікація
5	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	відношення прибутку до собівартості продукції у відсотках

Таблиця 4.3 – Фактори загроз

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1.	Новизна товару	Люди не довіряють новому товару	Семінари, екскурсії на виробництво
2.	Ціна товару	Ціна такого паперу менша, ніж звичайного	Проведення промоутерських акцій, великі знижки на першу партію блоків паперу
3.	Незакріплення на ринку	Несприйняття товару споживачами	Закриття виробництва

Таблиця 4.4 – Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1. Тип конкуренції – олігополія	На ринку 6 найбільших целюлозно-паперових фабрик	Участь у неціновій конкуренції



Продовження таблиці 4.4

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
2. За рівнем конкурентної боротьби – національний	Галузь паперової промисловості розповсюджена по всій країні	Відкриття філіалів у різних областях України
3. За галузевою ознакою – міжгалузева	Раціональне використання відходів	Екологізація виробництва – підтримка держави
4. Конкуренція за видами товарів – товарно-родова	Можна обрати силікатну, керамічну цеглу, керамічний блок	Популяризація керамічного блоку з використанням відходів мінеральної вати
5. За характером конкурентних переваг – нецінова	Ціна паперу з недеревної сировини – значно менша, ціна паперу з деревини – вища	Вдосконалення фізично-технічних характеристик товару
6. За інтенсивністю – марочна	Гарантія якості виготовленого паперу та його екологічність	Зобов'язує виробляти всю продукцію високої якості

Таблиця 4.5 – Фактори можливостей

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1.	Вихід на міжнародний ринок	Збільшення потужностей та обсягу виробництва, створення нових робочих місць	Збільшення фінансування, покращення якості

Продовження таблиці 4.5

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
2.	Витіснення товарів- конкурентів	Те саме	Те саме

Таблиця 4.6 – SWOT- аналіз стартап-проекту

<p>Сильні сторони:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- хімічні властивості сировини</li> <li>- ціна</li> <li>- раціональне використання відходів</li> <li>- екологічність</li> </ul>	<p>Слабкі сторони:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- невідома технологія для споживачів</li> <li>- сировина для виготовлення є сезонною, тому необхідно робити запаси</li> </ul>
<p>Можливості:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- вихід на міжнародний ринок</li> <li>- витіснення товарів-конкурентів</li> <li>- збільшення об'ємів виробництва</li> <li>- збільшення робочих місць</li> <li>- удосконалення технології виробництва</li> </ul>	<p>Загрози:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- новизна товару</li> <li>- низька купівельна спроможність споживачів</li> </ul>

Таблиця 4.7 – Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту

№ п/п	Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів) ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1.	Нові розробки, дослідження	Середня	2-3 роки
2.	Вдосконалення діючої технології	Висока	1 рік
3.	Розширення існуючих потужностей	Середня	4-5 роки

Продовження таблиці 4.7

№ п/п	Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів) ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
4.	Придбання ліцензій, патентів	Середня	1-1,5 рік
5.	Покращення умов для робітників	Низька	0,5-1 рік

Проаналізувавши дані з таблиці 4.7 обрано альтернативу вдосконалення діючої технології, оскільки імовірність отримання ресурсів є високою, а строк реалізації досить коротким.

Таблиця 4.8 – Визначення базової стратегії розвитку

Обрана альтернатива розвитку проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкурентоспроможні позиції відповідно до обраної альтернативи	Базова стратегія розвитку
Вдосконалення діючої технології	Стратегія концентрованого маркетингу	Нові розробки, дослідження	Стратегія диференціації

Також розрахуємо капітальні вкладення для установки обладнання, необхідного для виготовлення паперу з відходів сільського господарства. В розрахунках враховані капітальні вкладення на придбання нового обладнання, вартість якого представлена в таблиці 4.9.

Таблиця 4.9 - Специфікація встановленого обладнання

Назва	Кількість і вартість обладнання, що встановлюється		
	Кількість, шт	Ціна, грн	Сума, тис. грн
Бункер для соломи	1	21000	21,0
Соломорізка	1	2500	2,5
Гідрозбивач	1	125200	125,2
Зневоднювальний барабан	1	208678	208,678
Шнек	2	292150	584,3
Бункер для очищеної соломи	1	125200	125,2
Реактор кислотної обробки	1	250414	250,414
Варочний реактор	1	250414	250,414
Прес	1	292150	292,15
Бак	7	20867	146,069
Всього			2005,925
Трубопровід			476,414
Установка, монтаж			476,414
Транспортні витрати			190,565
Загальна сума			3 149,318

Розрахуємо термін окупності капітальних вкладень:

$$T_{ок} = \frac{KB}{П} = \frac{3149,318}{2224,4} = 1,5 \quad (4.1)$$

#### Висновки до розділу 4

Інтенсивність боротьби з боку прямих конкурентів є високою, оскільки целюлозно-паперова промисловість в Україні щороку розвивається, зростає попит на продукцію, а також тому що на даний час лише в Україні працює близько 12 ведучих підприємств в цій галузі.

Можливість для входу на ринок є, оскільки товар інноваційним і має тільки одного прямого конкурента, це виробники паперу за допомогою деревини.

Перевагою продукту є екологічність – по-перше, ми раціонально використовуємо відходи сільського господарства, а не просто залишаємо їх на полях, по-друге, ми зберігаємо ліс від масової вирубки.

Постачальники маневрують ціною та якістю сировини. Наявний сезонний характер як сировини, так і виробництва, і збуту товару.

## ВИСНОВКИ

Магістерська дисертація присвячена питанню дослідження альтернативних джерел для виготовлення паперу.

1. З аналізу літературних джерел встановлено, що основними заміниками деревини є солома рису, гречки та звичайна солома.

2. Для країн, які не володіють великими запасами вільної деревини, альтернативними джерелами рослинної сировини можуть бути однорічні рослини і відходи сільськогосподарського виробництва.

3. Включення в переробку тільки 10% однорічних рослин і рослинних відходів сільського господарства дозволить отримати більш 125 млн. тонн в рік напівфабрикатів для виробництва паперу та картону.

4. Україна має дуже вигідне географічне положення для вирощування зернових культур (пшениця, овес, ячмінь і т.д.), з яких, в результаті, виходить просто величезна кількість соломи. Майже 60% території України використовується в аграрній промисловості, і кожна з областей країни виробляє значну кількість сільськогосподарських відходів. Щоб відходи сільського господарства не спалювали прямо на полях, тим самим забруднюючи атмосферне повітря, дуже раціонально використовувати їх в целюлозно-паперовій промисловості.

5. Для оцінки сталого розвитку лісистості України було впроваджено індикатор охорони лісового господарства та індикатор лісистості. Після оцінки цих показників, було з'ясовано, що на сьогодні ліси відтворюються не так добре, як вирубуються, тому це доводить ефективність застосування відходів сільського господарства для виготовлення паперу, замість деревини.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Кочева Л.С., Броварова О.В., Секушин Н.А., Карманов А.П., Кузьмин Д.В. Структурно-химическая характеристика недревесных видов целлюлозы: ИВУЗ Лесной журнал, 2005. С. 87-91.
2. Зайцев В. Б. Рассказ о рисе: научн. пособие. 2-е изд., перераб. и доп. М : Колос, 1980. 192 с.
3. Митрофанов А.С., Митрофанова К.С. Овес. Его свойства: научн.пособие. М : Колос, 1972. 74 с.
4. Кулев И.Г. Производство соломенной массы: Гослестехиздат, 1933.48 с.
5. Москалева В.Е., Брянцева З.Е., Гончаров Е.В. Диагностические признаки недревесных растительных и химических волокон.М: Лесная пром-сть, 1981. 120 с.
6. Шарков В.И. Количественный химический анализ растительного сырья. М: Лесная пром-сть, 1976. 72 с.
7. Дербенцев Ф.Ф., Хейфец-Полисская П.Б. Использование тростника в целлюлозно-бумажной промышленности, 1959. С. 14-15.
8. Никитин В.М., Ким Ха Дин О составе рисовой соломы Северной Коре, 1958. С. 15-16.
9. Шарков В.И., Куйбина Н.И. Химия гемицеллюлозу. М : Лесная пром-сть, 1972. 440 с.
10. Дудкин М.С., Громов В.С., Ведерников Н.А. Гемицеллюлозы. Рига: Зинатне, 1991. 488 с.
11. Жеребов Л.П., Палеев А.М. Химический состав ржаной соломы: Бумажная промышленность, 1936. С. 16-24.
12. Непенин Н.Н., Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы в 3т: учеб. пособие для вузов. 2-е изд., перераб. М.: Экология, 1994. 592 с.
13. Евстигнеев Э.И. Химия древесины: Текст лекций. СПб: СПбЛТА, 2001. 92 с.

14. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник для вузов. СПб : СПбЛТА, 1999. 628 с.
15. Сергиенко В.И., Землухова Л.А., Егоров А.Г., Василюк Н.С. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи: Российский химический журнал, том XLVIII, 2004. С. 112-122.
16. Сапрыкина Л.В., Киселева Н.В. Состояние и перспективы термической переработки рисовой шелухи : Химия древесины, 1990. С. 3 - 7.
17. Савиных А. Г., Исайкина Н.И., Глазман Б.А., Ткаченко Л.А. Рисовая лузга - ценный материал для гидролизной промышленности : Гидролизная и лесохим. промышленность, 1967. 19 с.
18. Гладнева А. Н . Рисовая лузга как сырье для производства дрожжей: Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1964.
19. Козьмина Е. П. Рис и его качество. М, 1976. 400 с.
20. Земнухова Л . А., Федорищева Г.А., Егоров А.Г., Ковалевская В.А. Получение аморфного кремнезема из шелухи и соломы новых сортов риса : Аграрная наука, 2005. № 3. С . 13-15.
21. Колзунова Л. Г., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Куриленко Л.Н. Использование ультрафильтрации для извлечения солей фитиновой кислоты из отходов производства риса. Журнал прикладной химии. 2000. Вып.10.
22. Рубин Б.А. Физиология сельскохозяйственных растений. Моск. ун-т, Физиология кукурузы и риса. 1969.
23. Алексеева Е.С., Паушева З.П. Генетика, селекция и семеноводство гречихи науч. пособие. 2-е изд., перераб. и доп. Киев: Вища. шк. 1988. 208 с.
24. Дудкин М.С., Скорнякова Н.С., Шкантова Н.Г. Воздействие азотной кислоты на полисахариды пленок оболочек зерна : Журнал прикладной химии, 1961 . № 10. С. 2320-2327.
25. Дудкин М.С., Озолина С.А. Строение арабoglуронооксилаана плодовых оболочек *Fagopyrum Gaertn.* Химия природных соединений. 1976. С. 417-419.



26. Дудкин М.С., Озолина С.А., Дарманьян П.М. Выделение и характеристика целлюлозы из оболочек гречихи : Химия древесины. 1976. С. 33-35.
27. Дудкин М.С, Озолина С.А. Арабиноглюкуроноксиланы стеблей *Fagopyrum Sagittatum* и *Polygonum Wevrichii* : Химия природных соединений. 1984. С. 160-165.
28. Земнухова Л.А., Шкорина Е.Д. Полисахариды из отходов производства гречихи : Журнал прикладной химии. 2004. С . 1192-1196.
29. Муравьева Д.А. Фармакогнозия : учебник. изд. 3-е, перераб. и доп. М: Медицина, 1991. 560 с.
30. Земнухова Л.А., Шкорина Е.Д., Федоращева Г.А. Исследование состава неорганических компонентов шелухи и соломы гречихи : Журнал прикладной химии. 2005. С. 329-333.
31. Грист Д.Л. Рис и структура. М : Колос, 1970. 68 с.
32. Топливное масло: пат. 2237083 Российская Федерация: МПКС 10L 5/44. № 2003105998/04; заявл. 04.03.2003; опубл. 27.09.2004.
33. Алейников И.Н., Сергеев В.Н. Энергоресурсосберегающая технология для производства биофлавоноидных красителей : Пищевая промышленность. 1998. С. 43 .
34. Абдулин И.Ш., Шаеховв М.Ф., Кудинов В.В Активация сорбентов на основе рисовой лузги и шелухи гречихи высокочастотным разрядом пониженного давления : Материаловедение. 2005. С . 51-56.
35. Михайлов Б.Р. Гречка против нефтяного пятна. 2000. С. 10-11 .
36. Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Егоров А.Г. Исследование условий получения, состава примесей и свойств аморфного диоксида кремния из отходов производства риса. Журнал прикладной химии. 2005. Вып.2. С. 324 - 328.
37. Капуцкий Ф.Н., Юркштович Т.Л. Лекарственные препараты на основе производных целлюлозы. Минск, 1989. 111с.

38. Способ получения пищевого красителя из лузги гречихи: пат. 2086588 Российская Федерация: МПКС09В/00.; заявл. 30.01.95; опубл. 10.08.97.
39. Способ получения красителей из отходов сельскохозяйственной продукции: пат. 94038111 Российская Федерация: МПК С09В61/00; заявл. 10.10.94, опубл. 10.11.03.
40. Орлов Н.Н. Получение высокосортной целлюлозы из однолетних растений : Бумажная промышленность. 1934.
41. Lim Sang Kyoo Новые регенерированные целлюлозные волокна из рисовой соломы : J. Appl. Polym. Sci, 2001. С. 1705-1708.
42. Dhake J.D. Делигнификация сельскохозяйственных отходов модифицированным натронным способом : Indian Pulp and Pap, 1981 . С. 9-11 .
43. Popescu I. Технология производства целлюлозы из рисовой соломы: Rev.padur.Ind.lemn. Celul.Si hirtie, 1983. С . 124-139.
44. Goyal S.K. Варка рисовой соломы натронным способом : Pulp. Conf., New Orleans, La, Oct.-Nov. 1988. С. 224-237.
45. Huang Guolin Варка целлюлозы из рисовой и пшеничной соломы : China Univ. Sci. and Technol, 2002. С 487-491.
46. Huang Guolin Производство целлюлозы из рисовой соломы. Aqueous ammonia caustic potash pulping of rice straw : Linchan xuaxue yu gongue, Chem. and Ind. Forest Prod, 2002. С 31-36.
47. Производство целлюлозы из соломы, тростника и багассы : Natural pulping - update and progress, 2002. С. 237-249.
48. Kocon Jozef Содержание и структура целлюлозы в еловой древесине и в соломе зерновых культур. 1983. С 229-314.
49. Nakano Junzo Варка целлюлозы из соломы риса. Влияние зольности при щелочной варке : Kamira gikyoshi, 1996. С 692-696.
50. Ли Ван Исследование некоторых свойств черного щелока от варки тростника сульфатным способом : автореф . дисс. канд. техн. наук. : ЛТА им. С. М. Кирова, 1960.

51. Способ обескремнивания черного щелока : Шведское международное агентство развития (СиДо). 1989. С.21 .
52. Manfred Jodt. Desilication problem can be overcome : Pulp and Paper International. 1991. С 65-69.
53. Новые способы удаления кремния из черного щелока при варке однолетних растений: Материалы конференции Тагши, 1997. № 11 . С. 32.
54. Тан Лонг Предупреждение загрязнения окружающей среды при обработке черного щелока от варки рисовой соломы : Pulp and Paper International, 1986. С. 58-59.
55. Михайлов А.И. Эффективные экологически безопасные процессы химической переработки древесины в волокнистые материалы : Российский химический журнал, 2004. С . 70-79.
56. Барбаш В.А., Трембус И.В. Органосольвентный способ получения волокнистых полуфабрикатов из отходов сельского хозяйства : Экотехнологии и ресурсосбережение. 2002. С. 29-32
57. Херирт Г. Исследования в области органосольвентной варки : Матер. Научно - технич. конф . PAPFOR 4-6 октября. 1993. 28 с.
58. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М : Мир. 1991 . 763 с.
59. Новое в технологии отбелки. Целлюлоза. Бумага. Картон : 1996. с 16-18.
60. Гермер Э.И. Химизм делигнификации при органосольвентных варках: Лесной журнал. 2003. № 4. С. 99-107.
61. Чемерис М.М., Мусько Н.П., Маликова О.Л. Получение сложных эфиров целлюлозы из ацилированной древесины. Химия древесины. 1998. №6. С.65-69.
62. Овчинников В.И. Производство телефталевой кислоты и ее диметилоагоэфира : Москва : Химия. 1982. 342 с.

63. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 томах. Том I. Часть 2.: Сырье и производство полуфабрикатов. Производство полуфабрикатов : Политехника, 2003 . 633 с.
64. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. 1991.
65. Оболенская А.В., Щеголов В.П., Аким Г.Л. Практические работы по химии древесины и целлюлозы : Лесная пром-сть, 1965. 421 с.
66. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ : 2-е изд. перераб. и доп. М.: Госуд. изд-во «Высшая школа», 1962. 507 с.
67. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П. Краткий справочник по химии. Киев: изд-во «Наукова думка», 1974.
68. Дубовой В.К., Гурьев А.В., Казаков Я.В. Лабораторный практикум по технологии бумаги и картона: Учебное пособие . СПб: Изд-во Политехи. ун-та, 2006. 220 с.
69. Справочник бумажника : Изд.2-е перераб. и доп. М.: Изд-во Лесная пром - ть, 1964. 807 с.
70. Технология целлюлозно-бумажного производства : Справочные материалы. СПб : ЛТА, 2002.
71. Король П.В. Использование соломы в целлюлозобумажной промышленности. 1993. С. 39-41 .
72. Кулев И.Г. Производство соломенной массы : Москва : Гослестехиздат, 1933. 48 с.
73. Способ делигнификации и отбели целлюлозных материалов: пат. 2179209 Российская Федерация: МПК D21C9/16. № 2001110266/12; заявл. 16.04.01 ; опубл. 10.02.02, Бюл. № 4. 4 с.
74. Шкорина Е.Д. Состав и комплексная переработка отходов производства гречихи : автореф . дисс.канд. хим. Наук. Владивосток, 2007.
75. Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Галимова А.Р. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозного материала при комплексной переработке

сельскохозяйственных культур : Журнал Химия растительного сырья. 2006. №4. С. 5-10.

76. Земнухова Л.А., Дрикер Б.Н., Галимова А.Р. Переработка отходов гречишного производства с целью получения целлюлозного материала : Сборник научных трудов, 4-й международный симпозиум. Химия и химическое образование. Владивосток, 2007. С. 186-188.

77. Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Галимова А.Р. Ресурсосберегающая переработка недревесного растительного сырья : Лесной вестник. 2007. № 8. С. 137-140.

78. Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Галимова А.Р. Получение целлюлозы окислительно органосольвентным способом при комплексной переработке однолетних растений. Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : Материалы III Всероссийской научной конференции. 2007, С. 20-24.

79. Плотникова Е.М., Дрикер Б.Н., Галимова А.Р. Комплексная переработка сельскохозяйственных отходов с целью получения целлюлозного материала : Материалы II всероссийской научно - технической конференции студентов и аспирантов. Екатеринбург, 2005.

80. Плотникова Е.М., Дрикер Б.Н., Галимова А.Р. Получение целлюлозного материала при комплексной переработке рисовой соломы и шелухи : Сборник материалов Всероссийской студенческой олимпиады, научно-практической конференции и выставки студентов, аспирантов и молодых ученых. Екатеринбург, 2006.

81. Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Галимова А.Р., Мозырева Е.А. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозы при комплексной переработке соломы риса : Журнал Химия растительного сырья. 2007. №2. С.21-25.

82. Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Земнухова Л.А., Федорыщева Г.А., Получение волокнистых полуфабрикатов при комплексной переработке соломы риса : Журнал Химия растительного сырья. 2007. № 3 . С. 47-53.

83. Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Галимова А.Р. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозы при переработке отходов сельскохозяйственных культур. 2007. № 1. С. 16-19.

84. Способ получения целлюлозы: пат. 2312946 Российская Федерация: МПК D21C/02; заявл. 31.03.2006; опубл. 20.12.2007.

85. Тихонова Е.В., Вураско А.В., Дрикер Б.Н. Получение целлюлозы при комплексной переработке соломы риса. Научное творчество молодежи - лесному комплексу России: Материалы III всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов. Екатеринбург, 2007. С.43-45.

86. Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Галимова А.Р. Получение и свойства окислительно-органо-сольвентной целлюлозы из недревесного растительного сырья: Лесной вестник. 2008. № 3. С. 145-149.

87. Тихонова Е.В., Дрикер Б.Н., Галимова А.Р. Ресурсосберегающая комплексная переработка соломы с целью получения продуктов народнохозяйственного назначения: Сборник материалов Всероссийской Студенческой олимпиады, научно-практической выставки, студентов, аспирантов и молодых ученых. Екатеринбург, 2006. С. 389-391.

88. Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Мозырева Е.А. Комплексная технология получения целлюлозных материалов из недревесного растительного сырья : 9 международная научн.-техн. конференция «Актуальные проблемы и перспективы развития российской целлюлозно-бумажной промышленности: Россия, 2006. С. 13-14.

89. Вураско А.В., Галимова (Минакова) А.Р., Дрикер Б.Н., Мозырева Е.А., Получение целлюлозных материалов при комплексной переработке отходов сельскохозяйственных культур : IV Всероссийская научн. конф. «Химия и технология растительных веществ» : Сыктывкар. 25-30 июня, 2006 г. С. 334.

90. Кирилова Е.В. Организация, планирование и управление на лесохимических и гидролизных предприятиях : Методические указания к

курсовому проектированию для студентов ИЭФ. Екатеринбург: УГЛТУ. 2003. 28 с.

91. Глебов И.Т., Глухих В.В., Назаров И.В. Научно техническое творчество: Учеб. Пособие. Екатеринбург: УГЛТУ. 2002. 265 с.

92. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. Москва : Физматгиз. 1960. 430 с.

93. Згуровский М.З, Статюха Г.О. Основы устойчивого развития общества: курс лекций в 2ч. Киев : НТУУ «КПИ». 2010. Ч. 1. 464с.